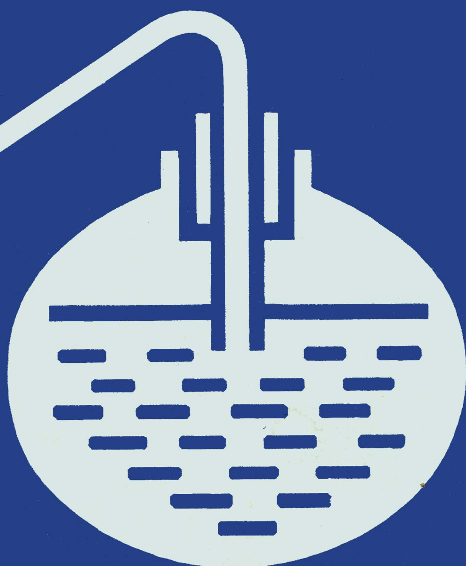
Programmes 1957

M. EURIN & H. GUIMIOT



CHIMIE

Classe de Seconde CMM'

HACHETTE

■ COURS DE PHYSIQUE ET CHIMIE ■
à l'usage de l'Enseignement du Second Degré

MARCEL EURIN
Ancien élève
de l'École Normale Supérieure,
Professeur agrégé
au Lycée Charlemagne.

HENRI GUIMIOT
Ancien élève
de l'École Normale Supérieure,
Professeur agrégé
au Lycée Saint-Louis.

CHIMIE

CLASSES DE SECONDE
CLASSIQUE C
MODERNE MM'

CLASSIQUES
HACHETTE

TABLEAU DES MASSES ATOMIQUES

DES ÉLÉMENTS MENTIONNÉS DANS L'OUVRAGE

MÉTALLOÏDES

Azote	**N** = 14	Oxygène	**O** = 16
Carbone	**C** = 12	Phosphore	**P** = 31
Chlore	**Cl** = 35,5	Silicium	**Si** = 28
Hydrogène . . .	**H** = 1	Soufre	**S** = 32

MÉTAUX

Aluminium . .	**Al** = 27	Manganèse . .	**Mn** = 55
Argent	**Ag** = 108	Mercure . . .	**Hg** = 200,6
Baryum	**Ba** = 137,4	Nickel	**Ni** = 58,7
Calcium . . .	**Ca** = 40	Or	**Au** = 197
Chrome . . .	**Cr** = 52	Platine	**Pt** = 195
Cuivre	**Cu** = 63,6	Plomb	**Pb** = 207
Étain	**Sn** = 118,7	Potassium . .	**K** = 39
Fer	**Fe** = 56	Sodium	**Na** = 23
Magnésium . .	**Mg** = 24,3	Zinc	**Zn** = 65,4

PRÉFACE

Ce cours de Chimie est destiné aux élèves de Seconde C, M, M'; il est conforme aux programmes de 1957.

• La première année de Chimie est fondamentale; nos élèves arrivent en Seconde avec le désir de connaître cette science qui leur semble toujours un peu mystérieuse et dont ils ont perçu quelques échos dans les conversations de leurs aînés. L'appareillage chimique les impressionne et les attire. Il nous faut donc profiter au maximum de cette curiosité pour éveiller chez eux le goût de la Chimie, leur montrer son intérêt culturel et économique. Ce sont ces deux aspects que nous avons essayé de développer.

• Tout en suivant le programme officiel, notre principal souci a été de ne pas donner aux élèves des idées incorrectes que, dans la suite, on a beaucoup de mal à éliminer. S'il est impossible de décrire complètement de nombreux phénomènes, laissons de côté les points délicats, mais évitons de les interpréter de façon douteuse. C'est dans cet état d'esprit que nous n'avons qu'esquissé la notion de valence, en signalant seulement la valence de substitution à l'hydrogène ou de combinaison à cet élément. Nous avons volontairement laissé de côté les liaisons des métalloïdes avec l'oxygène pour éviter cette incorrection de soufre quadrivalent dans le gaz sulfureux et hexavalent dans l'anhydride sulfurique.

Ce même souci nous a conduits, à propos des acides et des bases, à donner des notions simples et très incomplètes sur leur ionisation. Les chimistes étrangers de tous les pays ne comprennent pas nos scrupules à ce sujet : il y a bien longtemps, disent-ils, que les enfants, en frottant leur stylo sur leur manche, ont la notion d'attractions et de répulsions électriques. Pourquoi ne pas leur dire que les électrolytes contiennent des ions positifs et négatifs? Ceci ne peut qu'éveiller leur curiosité, qui sera satisfaite dans les classes suivantes; d'où viennent ces charges électriques, sinon des atomes eux-mêmes?

• L'étude des monographies s'appuie essentiellement sur l'expérience : observer les faits, les interpréter en les reliant si possible à d'autres faits antérieurement acquis, de façon à brosser peu à peu le tableau d'ensemble de cette première année de chimie.

• Nous avons rejeté au dernier chapitre les notions sur les oxydants et les réducteurs, ce qui fournira l'occasion de reviser un grand nombre de propriétés étudiées au cours de l'année. Enfin, dans un appendice, nous avons essayé de dégager les notions fondamentales acquises de façon à donner cette vue d'ensemble que beaucoup d'élèves acquièrent difficilement.

• De nombreuses reproductions photographiques permettront à nos élèves de comprendre l'intérêt économique de l'industrie chimique française, qui, pour être actuellement la sixième du monde, ne représente cependant que 5 % de l'activité économique totale du pays, classant ainsi la France parmi les puissances de faible activité chimique.

• Des **exercices,** placés à la fin des chapitres, et des **problèmes,** groupés à la fin du volume, familiariseront les élèves avec les formules de composition et avec les réactions les plus importantes. Il faut s'habituer, dès la classe de Seconde, à résoudre des problèmes pondéraux et volumétriques.

Nous recevrons avec gratitude toutes les observations et critiques que l'usage de ce livre suggérera à nos collègues. Nous les en remercions à l'avance.

LES AUTEURS

PROGRAMMES OFFICIELS DU 19 JUILLET 1957

L'air. Oxygène. Eaux naturelles; eau pure; mélanges; corps purs, simples et composés.

Structure atomique : molécules, atomes. Symboles, formules, équations chimiques.

Hydrogène; notion d'oxydant et de réducteur.

Chlore, acide chlorhydrique; fonction acide.

Soude; fonction base. Chaux. Sels.

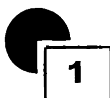
Soufre; son oxydation; acide sulfurique.

Ammoniac et ammoniaque; acide nitrique.

Carbone, son oxydation. Gaz carbonique; acidité de la solution.

CHAPITRE I

LES EAUX NATURELLES. L'EAU PURE

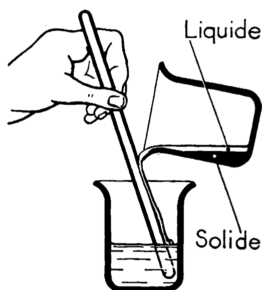


LES EAUX NATURELLES

■ **1. Les eaux naturelles sont d'origine variable.** — Nous connaissons de nombreuses variétés d'eaux naturelles : *eaux de pluie*, *eaux de sources*, *eaux de rivières*, *eau de mer*. L'eau existe aussi à l'***état solide*** : glaciers; à l'***état gazeux*** : vapeur d'eau de l'atmosphère. On ne voit pas la vapeur d'eau qui est incolore, mais si nous apportons dans une pièce chaude une carafe d'eau froide, nous constatons que la vapeur d'eau se condense à sa surface, en formant d'abord une buée, puis des gouttelettes liquides coulant le long des parois. Le brouillard et les nuages sont formés de gouttelettes liquides ou même de fins cristaux de glace.

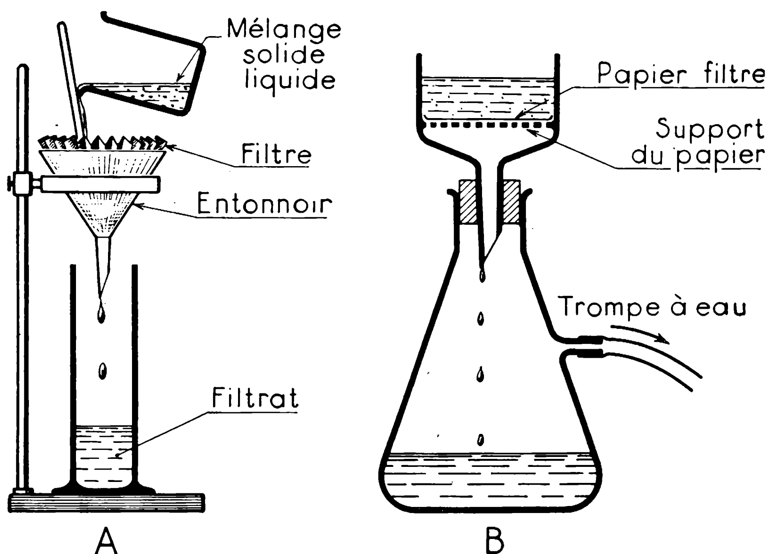
■ **2. Deux opérations fondamentales d'analyse physique : la décantation et la filtration.** — Les eaux naturelles sont souvent ***troubles*** : il en est ainsi des eaux de torrents après la pluie, de l'eau de mer par « gros temps ». Elles contiennent des ***solides en suspension.***

Une des premières opérations du chimiste consiste à rendre l'eau naturelle ***limpide*** en séparant du liquide les solides qui s'y trouvent en suspension. Deux procédés sont couramment utilisés à cet effet : la ***décantation*** et la ***filtration.***

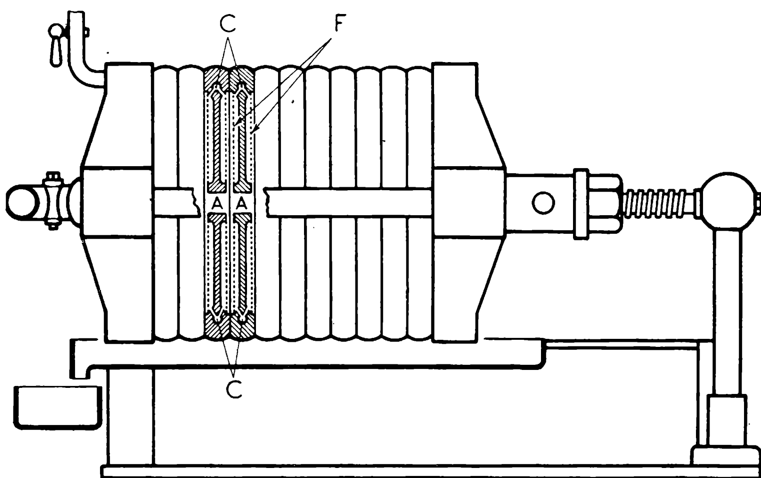


1. Décantation.

— La ***décantation*** consiste à laisser déposer le solide, soit au laboratoire dans un verre, soit industriellement dans des bacs ou dans des bassins. L'eau limpide, qui est au-dessus du dépôt solide, est ensuite



2. Deux procédés de **filtration** au laboratoire;
A : filtration ordinaire. — B : filtration sous **pression réduite.**



3. Filtre-presse.
Le liquide à filtrer arrive sous pression par l'axe A, traverse les surfaces filtrantes F et sort par les canaux C.

versée avec précaution (*fig.* 1) ou aspirée par siphonnage ou pompage. La décantation est la première opération d'extraction du sel de l'eau de mer : on laisse déposer les boues dans les premiers bassins des marais salants. La décantation n'est assez rapide que si les solides en suspension sont denses et se présentent en particules assez grosses.

— La ***filtration*** peut être réalisée sur papier spécial placé dans un entonnoir (*fig.* 2) soit sur porcelaine poreuse. On active cette filtration soit en faisant le vide sous le filtre en porcelaine soit en augmentant la pression du côté du mélange solide-liquide (filtres presses industriels *fig.* 3). Les particules solides restent sur le filtre, et le liquide limpide ou ***filtrat*** est recueilli.

L'une quelconque de ces deux opérations permet d'obtenir une ***substance homogène,*** c'est-à-dire une substance qui, à l'œil nu ou à l'observation microscopique, n'apparaît pas formée de particules différentes. Par opposition, l'eau trouble est appelée une substance ***hétérogène.***

■ **3. Les substances dissoutes.** — Reprenons de l'eau naturelle préalablement filtrée ou décantée; plaçons-en quelques gouttes dans un verre de montre et chauffons modérément; l'eau s'évapore et il



Cliché Feher.

4. Marais salants.

On voit nettement les différents bassins : au premier plan les bassins de décantation, au fond des amas de sel.

reste au fond du verre un résidu solide. Ces solides étaient ***dissous*** dans l'eau naturelle.

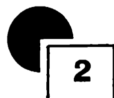
Ainsi une eau naturelle, même limpide, est un ***mélange*** de plusieurs substances dont certaines, qui sont habituellement des solides, s'y trouvent dissoutes.

— L'***eau de mer*** contient de nombreux solides en solution : le plus abondant est le sel marin que l'on extrait par évaporation dans les marais salants (*fig. 4*).

— Certaines eaux naturelles sont ***calcaires :*** elles contiennent une quantité plus ou moins grande de carbonate de calcium. Par chauffage, elles se troublent et le calcaire se dépose; ce dépôt blanchâtre est très gênant dans les chaudières, dans les radiateurs. On dit que ces récipients sont « *entartrés* ».

— On désigne sous le nom d'***eaux minérales*** des eaux naturelles riches en sels dissous. On en trouve en abondance en France : eau de Vichy, eau d'Evian, eau de Vals, eaux sulfureuses d'Allevard, eaux ferrugineuses de Spa, etc... Elles sont utilisées en thérapeutique.

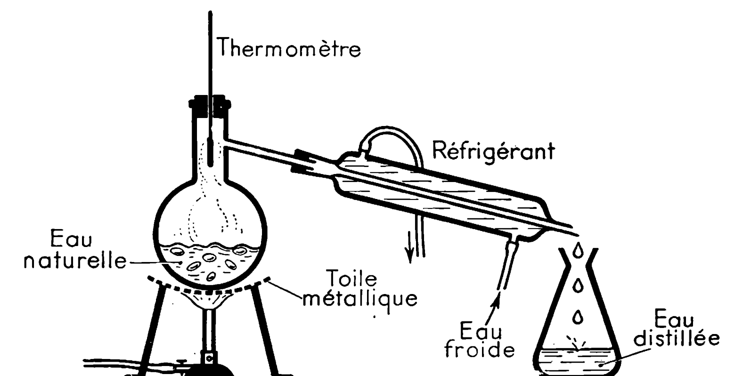
La diversité des propriétés des eaux naturelles nous montre que nous n'avons pas affaire à un même corps : ***les eaux naturelles sont des mélanges.***



L'EAU PURE

■ **4. Distillation d'une eau naturelle.** — Versons dans un ballon de l'eau naturelle (*fig. 5*). Nous savons déjà que si nous évaporons cette eau, il reste un résidu formé des solides dissous que nous pouvons ainsi séparer. Mais, au lieu de laisser la vapeur s'échapper dans l'atmosphère, refroidissons la dans un tube entouré d'eau froide constamment renouvelée, appelé ***réfrigérant :*** la vapeur se condense et nous pouvons recueillir dans un autre récipient les gouttelettes liquides provenant de cette condensation. Une telle opération : ébullition suivie d'une condensation de la vapeur s'appelle une ***distillation,*** et l'appareil (ballon, tube à dégagement et réfrigérant) s'appelle un *appareil à distiller*. Dans les laboratoires, on trouve des appareils à distiller qui peuvent fonctionner de façon continue, ils sont souvent assez compliqués, mais sont basés toujours sur le même principe : ébullition suivie de condensation de la vapeur.

Prenons un échantillon d'eau distillée; évaporons-la complètement dans un verre de montre bien propre : elle ne donne aucun résidu. Plaçons-en exactement 100 cm^3 dans un ballon jaugé que nous avons préalablement taré. Nous constatons que sa masse est toujours égale à 100 grammes, quelle que soit l'origine de l'eau naturelle que nous



5. Distillation.

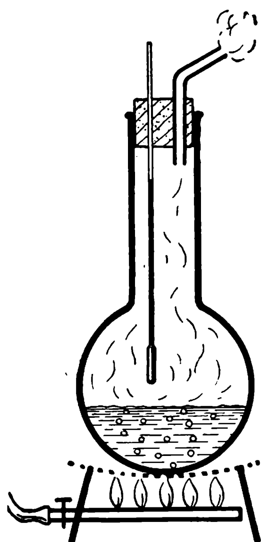
avons distillée. Nous dirons que l'eau distillée est un ***corps pur,*** par opposition aux eaux naturelles : 100 cm^3 d'eau pure ont toujours une masse de 100 g, tandis que 100 cm^3 d'une eau naturelle quelconque ont une masse variable (d'ailleurs voisine de 100 g).

■ **5. Congélation d'une eau naturelle.** — Refroidissons une eau naturelle en plongeant le récipient qui la contient dans un mélange de glace et de sel : un tel mélange, appelé *mélange réfrigérant,* permet d'obtenir une température de l'ordre de — 15 °C à — 22 °C. Nous voyons apparaître des cristaux de glace; si nous les enlevons et les faisons fondre, nous obtenons une eau qui, comme l'eau distillée, ne laisse plus de résidu solide par évaporation; c'est de l'eau pure.

En poursuivant la congélation, nous finirions par obtenir un mélange de glace et de sels dissous; pour avoir de la glace pure, il faut donc arrêter l'opération de congélation avant qu'elle soit totale, et ne conserver que les premiers cristaux : c'est pourquoi on appelle cette opération une ***congélation fractionnée.***

■ **6. Caractères de l'eau pure.** — L'eau pure est un liquide incolore, sous faible épaisseur, inodore et sans saveur (insipide).

Faisons bouillir de l'eau pure (*fig. 6*) : pendant toute la durée de l'ébullition, l'indication du thermomètre ne change pas. Si la pression atmosphérique est la pression normale (voir *Cours de physique*), le thermomètre indique 100 °C. Ainsi, *sous une pression déterminée, la température d'ébullition de l'eau pure est fixe.*



6.

Reprenons l'expérience de congélation avec de l'eau pure, en plongeant un thermomètre dans cette eau pure. *Pendant toute la durée de la congélation, l'indication du thermomètre demeure fixe.* La température est égale à 0 °C (par définition du point zéro; voir *Cours de Physique*). Au contraire, avec une eau naturelle, la température de formation de la glace irait en diminuant constamment.

Enfin de l'eau pure soumise à une distillation partielle (ou distillation fractionnée) donne un liquide identique à l'eau initiale.

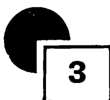
Résumons :

▶ 1. *L'eau pure a une température d'ébullition fixe, sous pression constante.*

2. *L'eau pure a une température de solidification fixe.*

3. *L'eau pure ne se laisse pas scinder en deux parties distinctes soit par distillation fractionnée, soit par congélation fractionnée.*

4. *Un décimètre cube d'eau pure à 4 °C a toujours une masse de un kilogramme.*



MÉLANGES ET CORPS PURS

■ **7. Exemples de mélanges et de corps purs.** — La plupart des produits naturels ou fabriqués sont des *mélanges*. Le fait est évident si, à l'œil nu, on peut distinguer dans la substance étudiée des parties d'aspect différent : c'est ce qui se produisait dans l'eau trouble où des particules solides étaient visiblement en suspension dans le liquide. On dit que le solide forme un *précipité* au sein du liquide. On peut isoler le *précipité* d'un côté, le *filtrat* de l'autre, par *filtration*. Un tel mélange est appelé *mélange hétérogène* (*heteros*, autre et *genos*, race). Citons le *granit* formé de *mica*, de *feldspath* et de *quartz*, et la plupart des roches et minerais.

Mais prenons du *vin*, produit de fermentation du jus de raisin; toutes les parts que l'on peut en faire sont identiques entre elles : le corps est *homogène* (*homos*, semblable et *genos*, race). Soumettons-le à la distillation : le liquide condensé est incolore alors que celui qui reste dans le ballon est coloré. Manifestement ces deux portions sont différentes : *le vin est un mélange*. D'ailleurs un thermomètre placé dans le liquide indique *une température qui varie au cours de la distillation*. Le vin est un mélange complexe, mais on peut en extraire, entre autres corps, de l'alcool et de l'eau; chacune de ces deux substances est un corps pur.

■ **8. Définition du corps pur.** — Lorsqu'un corps homogène, soumis à la distillation fractionnée (ou partielle), ou à la congélation fractionnée, donne deux portions non identiques entre elles, c'est un mélange. Dans le cas contraire, c'est un corps pur.

▶ ***Définition.*** *Un corps pur est donc une substance qui, distillée ou solidifiée, ne se laisse pas séparer en deux autres.*

■ **9. Propriétés du corps pur.** — Un corps pur :

1° *bout à température fixe sous pression constante;*

2° *se solidifie ou fond à température fixe.*

Ce sont souvent ces deux dernières propriétés que l'on utilise en pratique pour vérifier la pureté d'une substance.

Le premier travail du chimiste est *d'isoler et de préparer des corps purs* ou espèces chimiques définies; ce sont ces corps qu'il va étudier.

Il les décrira en signalant leurs *propriétés organoleptiques* (qui affectent les organes des sens) : *couleur, odeur, saveur.* Il déterminera leurs *propriétés physiques* : *températures d'ébullition, de fusion, masses spécifiques,* etc.

◀ RÉSUMÉ ▶

Les eaux naturelles peuvent contenir des solides en suspension : on les élimine par ***décantation*** *ou* ***filtration.*** *Elles renferment souvent de nombreuses substances dissoutes.*

On peut par ***distillation*** *en extraire de* ***l'eau pure.*** *L'eau pure a, sous pression constante, une température d'ébullition fixe : 100 °C sous la pression atmosphérique normale.*

Un ***corps pur*** *est une substance qui ne peut être fractionnée en deux parties distinctes lorsqu'on la soumet à la distillation ou à la congélation. Ses températures de fusion et d'ébullition sont fixes sous pression constante.*

★ EXERCICES ★

1. — Donner la définition d'un mélange hétérogène, d'un corps homogène.

2. — Comment peut-on séparer un liquide des solides en suspension? Décrire les opérations?

3. — Comment peut-on distinguer un corps pur d'un mélange homogène.

4. — Citer les caractères d'un corps pur.

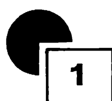
5. — Qu'est-ce qu'une distillation? Décrire un appareil à distiller utilisé dans un laboratoire.

6. — Le vin est-il un corps pur? Justifier votre réponse.

CHAPITRE II

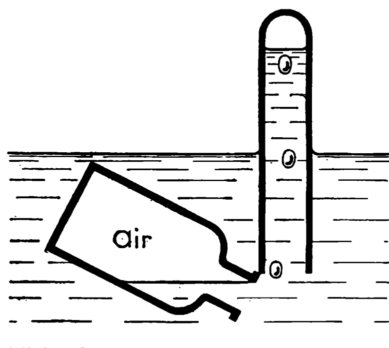
L'AIR

{ **1.** L'air est un mélange.
2. Composition de l'air.



L'AIR EST UN MÉLANGE

■ **10. Existence de l'air.** — L'air est le milieu gazeux qui nous entoure. Son existence se manifeste de plusieurs façons :



7. Transvasement de l'air sur la cuve à eau.

1° Prenons un flacon non bouché et enfonçons-le dans l'eau, le goulot en bas. L'eau ne remplit pas le flacon (*fig.* 7); le corps qui empêche l'eau de monter, c'est l'air.

2° Remplissons une éprouvette d'eau; on peut y transvaser l'air du flacon. Il monte bulle à bulle dans l'eau (*fig.* 7).

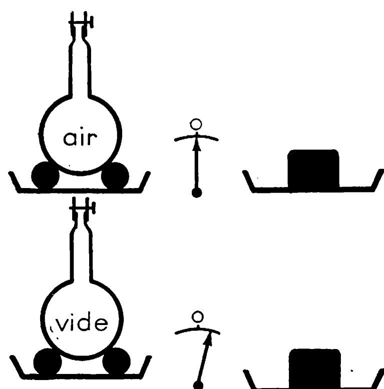
3° Lorsque nous déplaçons rapidement un objet, l'air oppose une force de résistance à ce déplacement. Le vent qui pousse la voile d'un bateau manifeste aussi la présence de l'air.

■ **11. Propriétés physiques.** — L'air est un gaz incolore et inodore. Il possède les propriétés générales de l'état gazeux :

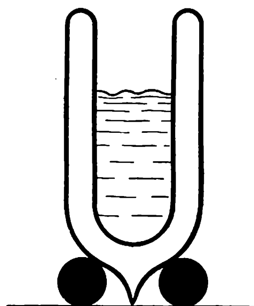
1° Il est ***pesant.*** Prenons un ballon muni d'un robinet. Pesons-le; faisons le vide au moyen d'une machine pneumatique et replaçons-le sur la balance. Son poids a diminué (*fig. 8*). Un litre d'air à 0° et sous la pression atmosphérique normale a une masse de 1,3 g.

2° L'air est ***compressible*** et ***expansible*** (*Cours de Physique, Seconde*, chap. 1).

3° On peut liquéfier l'air en le comprimant après l'avoir fortement refroidi (à une température inférieure à — 140 °C). L'air liquide est très mobile; il est légèrement bleu. On ne peut le conserver que dans des récipients spéciaux (vases de Dewar) à double paroi argentée; on a fait le vide entre les



8. L'air est pesant.

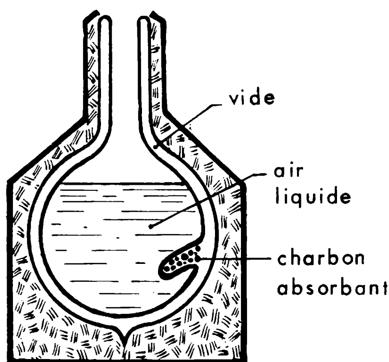


9. Vase de Dewar.

deux parois (*fig.* 9). Malgré ces précautions, l'air liquide s'évapore peu à peu (20 à 30 g par litre en une heure).

Industriellement on emploie des récipients analogues (*fig. 10*) placés dans une enveloppe isolante. Ces récipients sont reproduits sur l'une des photographies de la page 10.

■ **12. Distillation de l'air liquide.** — On peut étudier l'ébullition de l'air liquide. On constate que ***la température d'ébullition n'est pas constante*** : elle croît peu à peu de — 192 °C à — 183 °C. L'air liquide n'est pas un corps pur : c'est un ***mélange.*** Au début de l'ébullition, le gaz qui s'échappe éteint une allumette enflammée tandis qu'à la fin, le gaz qui se dégage au cours de l'évaporation rallume une allumette ne présentant plus qu'un point incandescent.



10. Coupe d'un récipient industriel servant au transport de l'air liquide. Le vide est maintenu entre les deux parois grâce au pouvoir absorbant du charbon poreux refroidi par l'air liquide du récipient.

▶ *L'air liquide, soumis à la distillation n'a pas une température d'ébullition fixe; sa distillation donne des produits dont les propriétés changent au cours de cette distillation.* ***L'air est donc un mélange.***



Cliché Air Liquide. P. Jahan.

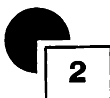
Récipients à air liquide.



Cliché Air Liquide. E. Hubert.

Transvasement d'air liquide dans un vase de Dewar, à partir d'un « tank » de 200 litres.

■ **13. Solubilité dans l'eau.** — L'air est un peu soluble dans l'eau : lorsque l'on chauffe de l'eau distillée qui a longtemps séjourné au contact de l'air, il s'échappe des bulles gazeuses que l'on peut recueillir dans une éprouvette : il faut pour cela opérer avec un ballon plein d'eau, le tube à dégagement étant lui-même rempli d'eau. Le volume d'air dissous est d'environ 30 cm³ par litre à 0 °C.

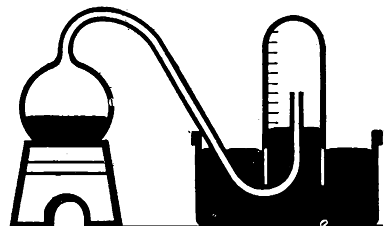


COMPOSITION DE L'AIR

■ **14. Expérience de Lavoisier.** — L'altération de certains métaux à l'air, comme la rouille du fer, était connue depuis longtemps. Lavoisier eut l'idée d'attribuer la formation de cette rouille à l'action d'un corps contenu dans l'air et, pour vérifier cette hypothèse, imagina l'expérience suivante.

Dans une cornue à long col recourbé il enferme du mercure et de l'air; le col de la cornue pénètre dans une éprouvette pleine d'air et retournée sur la cuve à mercure. Ainsi on ***isole*** un volume d'air bien déterminé.

A la température ambiante le mercure ne « rouille » pas, mais en chauffant plusieurs jours, on peut observer l'apparition d'une pellicule rouge à sa surface. Dans l'expérience de Lavoisier (*fig. 11*), au bout de 12 jours, le phénomène semblait terminé et, après refroidissement, le volume du gaz restant dans l'éprouvette n'était plus que les 4/5 du volume initial.

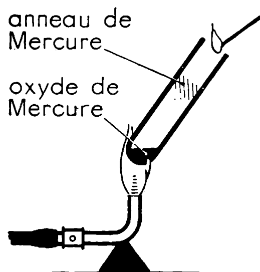


11. Expérience de Lavoisier.
L'air enfermé dans la cornue et l'éprouvette oxyde le mercure fortement chauffé.

Ce gaz était très différent de l'air initial : il ***éteignait une allumette,*** ou tout corps enflammé, comme le bois ou le papier. Le *mercure* à l'ébullition *ne s'y rouillait pas* et *un oiseau y mourait* rapidement. Lavoisier appela ce gaz ***azote*** (sans vie) parce qu'il n'entretient pas la vie.

Reprenant ensuite la pellicule rouge qui recouvrait le mercure, Lavoisier calcina ce produit dans une cornue, et il put recueillir du *mercure* et un gaz de volume égal à celui qui avait disparu dans la première partie de l'expérience. Ce gaz ***rallumait une allumette*** ne présentant plus qu'un point incandescent, *rouillait facilement le*

mercure à l'ébullition; un *oiseauy vivait*, mais y était très agité. Lavoisier appela ce gaz « *air éminemment respirable* » puis « ***air vital*** » et enfin **oxygène** (qui engendre les acides). La pellicule rouge que Lavoisier appelait la « chaux » du mercure s'appelle aujourd'hui de l'***oxyde de mercure.***



12. Décomposition de l'oxyde de mercure par élévation de température.

La dernière partie de l'expérience de Lavoisier est facile à reproduire : il suffit de chauffer de l'oxyde de mercure, poudre rouge identique à la rouille du mercure obtenue par Lavoisier, dans un tube à essais en verre pyrex pour observer la formation d'un anneau gris miroitant de mercure, et le dégagement d'oxygène (*fig. 12*) qui rallume une allumette ne présentant plus qu'un point incandescent.

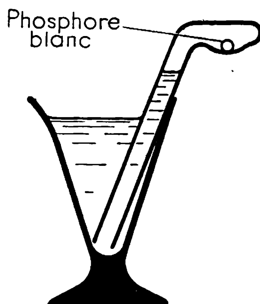
Lavoisier ne se contenta pas de cette expérience qualitative : il mesura le volume d'air enfermé initialement puis le volume du gaz restant, et il constata une diminution de volume d'environ $\frac{1}{5}$.

▶ *L'expérience de Lavoisier a montré que l'air contenait deux gaz : l'**azote** et l'**oxygène.** Les volumes d'azote et d'oxygène sont entre eux dans les proportions de 4 à 1.*

Poursuivant ses expériences en mélangeant ensemble de l'azote et de l'hydrogène dans les proportions de quatre volumes d'azote pour un volume d'oxygène, Lavoisier obtint de l'air « *en tout semblable à celui de l'atmosphère.* » Cette reconstitution de l'air est quelquefois appelée une *synthèse* de l'air, mais nous préférerons conserver cette dénomination pour la reproduction d'un corps pur et non d'un mélange.

■ **15. Analyse de l'air par le phosphore.** — Introduisons dans une cloche courbe contenant de l'air un morceau de phosphore blanc (*fig. 13*). Chauffons : le phosphore s'enflamme. Il se combine à l'oxygène de l'air, puis s'éteint. Il est facile de mesurer le volume d'air introduit dans la cloche, puis de mesurer le volume de gaz restant après combustion du phosphore, en transvasant ce gaz dans une éprouvette graduée. On observe une diminution de volume égale à 1/5 du volume initial.

On peut opérer à froid : du phosphore blanc, placé dans une éprouvette graduée, absorbe en plusieurs heures l'oxygène de l'air sans s'enflammer. On mesure comme précédemment la diminution de volume.



13. Analyse de l'air par le phosphore.

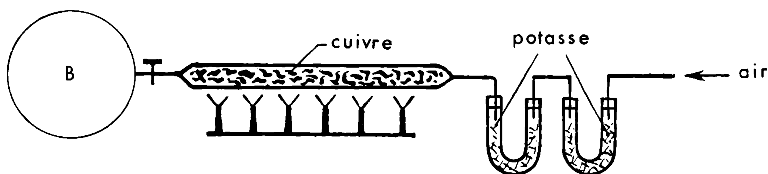
▶ ***Résultats.*** — 1° *En volumes, dans 100 cm³ d'air, il y a 79 cm³ d'azote et 21 cm³ d'oxygène, soit à peu près 4 volumes d'azote pour 1 volume d'oxygène.*
2° En masse, dans 100 g d'air, il y a 77 g d'azote et 23 g d'oxygène.

■ **16. Les combustions dans l'air.** — Un grand nombre de corps peuvent se combiner à l'oxygène de l'air, comme le font le phosphore ou le mercure.

Chacun sait que le soufre, enflammé, continue de brûler en dégageant un gaz d'odeur suffocante : c'est un oxyde de soufre appelé le ***gaz sulfureux.***

Le fusain qui est une variété de carbone, chauffé, brûle dans un courant d'air et le gaz formé est le ***gaz carbonique,*** *qui trouble l'eau de chaux.*

Chauffons du ***fer*** au rouge : on observe après refroidissement qu'il s'est recouvert d'une pellicule mince, bleuâtre. Le fer s'est



14. Analyse de l'air par *Dumas* et *Boussingault.*

combiné à l'oxygène, comme le fait le mercure chauffé; il s'est formé un ***oxyde de fer.*** Cet oxyde se produit également lorsqu'un forgeron chauffe au rouge un morceau de fer; quand il frappe sur l'enclume ce fer rougi, l'oxyde se détache, formant des étincelles incandescentes.

D'autres métaux, chauffés, ***s'oxydent,*** c'est-à-dire se combinent à l'oxygène de l'air : c'est le cas du plomb fondu qui se ternit à l'air en se recouvrant d'une couche d'oxyde de plomb (crasse).

Le ***cuivre,*** chauffé au rouge, noircit; il absorbe l'oxygène de l'air. *Dumas* et *Boussingault* ont utilisé le cuivre pour faire l'analyse de l'air. Leur appareil est représenté sur la *figure 14.* Le ballon B, d'abord vidé d'air, est mis en communication avec l'atmosphère par un robinet à peine ouvert : l'air aspiré passe lentement sur le cuivre chauffé au rouge; il abandonne son oxygène qui se combine au cuivre, et le gaz restant remplit peu à peu le ballon.

■ **17. Autres constituants de l'air.** — Outre l'azote et l'oxygène, l'air contient de la ***vapeur d'eau,*** du ***gaz carbonique,*** et d'autres gaz appelés ***gaz rares*** de l'air.

1° ***Vapeur d'eau.*** Elle se condense rapidement sur les parois d'une carafe d'eau glacée. Sa quantité est très variable d'un lieu à un autre, d'un jour à l'autre. Certaines substances, abandonnées à l'air dans une

soucoupe, fixent rapidement la vapeur d'eau atmosphérique en donnant un liquide (solution du corps dans l'eau condensée) : on dit qu'elles sont ***déliquescentes*** et on les utilise pour dessécher l'air. Citons le chlorure de calcium utilisé parfois dans les boîtes de bonbons au caramel pour les empêcher de coller, un oxyde de phosphore appelé anhydride phosphorique, etc...

2° ***Gaz carbonique.*** Il provient de la combustion du carbone et de nombreuses autres substances. Dans la respiration des êtres vivants, animaux ou végétaux, il y a formation de gaz carbonique qui est rejeté dans l'air. Par contre, l'assimilation chlorophyllienne des plantes vertes absorbe le gaz carbonique et rejette de l'oxygène. On reconnaît le gaz carbonique par sa propriété de troubler l'eau de chaux qu'il traverse, ou de former une pellicule solide à la surface de l'eau de chaux avec laquelle il se trouve en contact. On l'absorbe généralement par une solution de *soude* ou de *potasse.*

3° ***Gaz rares.*** Ils forment à peu près 1 % de l'air. On peut facilement déceler leur existence en faisant brûler dans l'air sec, privé de gaz carbonique, du *magnésium* qui absorbe à la fois l'oxygène et l'azote. Sur 100 cm^3 il reste environ 1 cm^3 de gaz absolument inactifs. La distillation fractionnée de l'air liquide permet de les isoler industriellement. Ils comprennent l'***hélium,*** gaz très léger utilisé dans le gonflement des ballons, le ***néon*** qui, traversé par la décharge électrique, s'illumine en rouge, l'***argon*** et le ***krypton*** utilisés dans le remplissage des ampoules à incandescence, le ***xénon*** qui n'a pas d'application importante actuellement.

¶ **Remarque :** Le mélange azote-gaz rares obtenu après absorption de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et de l'oxygène de l'air, est appelé azote atmosphérique par opposition à l'azote chimiquement pur.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*L'**air** est un gaz incolore, inodore, sans saveur. Un litre d'air, pris à 0° C, sous la pression atmosphérique normale, a une masse de 1,3 g.*

L'air est difficile à liquéfier; la distillation de l'air liquide ne se fait pas à une température fixe, donc l'air est un mélange.

*L'**analyse de l'air,** faite pour la première fois par Lavoisier, a montré qu'il contenait, en volumes, 79 % d'azote et 21 % d'oxygène. Un grand nombre de substances : soufre, charbon, fer, cuivre, plomb, enflammées ou chauffées dans l'air se combinent à l'oxygène de l'air.*

L'air contient en outre de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et des gaz rares.

★ EXERCICES ★

7. — Comment peut-on mettre en évidence l'existence de l'air ?

8. — Décrire une expérience permettant de mesurer la masse d'un litre d'air.

9. — Pourquoi l'air est-il un mélange ? Connaissez-vous un autre exemple de mélange analogue ?

10. — Dans l'expérience de Lavoisier faite sur 900 cm³ d'air, calculer la masse d'oxygène contenue dans cet air, sachant que un litre d'oxygène a une masse de 1,43 g; quelle est l'augmentation de masse du mercure?

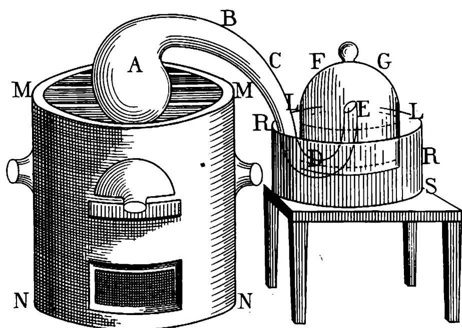
11. — Une usine d'air liquide traite 100 tonnes d'air par jour. En admettant que l'air contienne (en volumes) 78 % d'azote, 21 % d'oxygène, 1 % de gaz rares quelles masses d'azote et d'oxygène obtient-on ? Quel volume de gaz rare peut-on en extraire ? On supposera tous les volumes mesurés dans les conditions normales et on admettra que les masses de un litre d'azote et d'oxygène sont alors respectivement 1,25 g et 1,43 g. Masse du litre d'air : 1,3 g dans les mêmes conditions.

12. — Expliquer le rôle des tubes contenant de la potasse dans l'appareil de Dumas et Boussingault (*fig. 14*).

LECTURE

L'expérience de Lavoisier.

« J'ai pris un matras A (fig. 15) de 36 pouces cubiques[1] environ de capacité, dont le col BCDE était très long, et avait 6 à 7 lignes[2] de grosseur intérieurement. Je l'ai courbé, comme on le voit représenté, de manière qu'il pût être placé dans un fourneau MMNN, tandis que l'extrémité E de son col irait s'engager sous la cloche FG, placée dans un bain de mercure RRSS. J'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très pur, puis en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche FG, j'ai élevé le mercure jusqu'en LL; j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande de papier collé et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre.



15. Analyse de l'air par Lavoisier.

Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau MMNN, et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fut échauffé jusqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuelle, il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très fines, qui allaient ensuite en augmentant, et qui, lorsqu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase et se réunissaient au reste du mercure. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges, qui, pendant quatre ou cinq jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi, elles ont cessé de grossir et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que la calcination du mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans

1. 1 pouce cubique valait presque 20 cm³; 2. 1 ligne vaut à peu près 2 cm.

son col et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces[1] et à 10° du thermomètre était, avant l'opération, de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie, ce même volume, à pression et à température égales, ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu, par conséquent, une diminution de volume d'un sixième environ.

. . . .

« L'air qui restait après cette opération, et qui avait été réduit au cinq sixième de son volume par la calcination du mercure, n'était plus propre à la respiration ni à la combustion; car les animaux qu'on y introduisait y périssaient en peu d'instants, et les lumières s'y éteignaient sur-le-champ, comme si on les eût plongés dans de l'eau.

. . . .

« D'un autre côté, j'ai pris les 45 grains[2] de matière rouge qui s'était formée pendant l'opération, je les ai introduits dans une très petite cornue de verre à laquelle était adapté un appareil propre à recevoir les produits liquides et aériformes qui pourraient se séparer; ayant allumé du feu dans le fourneau, j'ai observé qu'à mesure que la matière rouge était chauffée, sa couleur augmentait d'intensité. Lorsque ensuite la cornue a approché de l'incandescence, la matière rouge a commencé à perdre peu à peu de son volume, et en quelques minutes, elle a entièrement disparu; en même temps, il s'est condensé dans le petit récipient 41 grains et demi de mercure coulant, et il a passé sous la cloche 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux.

Ayant fait passer une portion de cet air dans un tube de verre d'un pouce de diamètre, et y ayant plongé une bougie, elle y répandait un éclat éblouissant; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et une sorte de crépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. PRIESTLEY, M. SCHEELE et moi, a été nommé par le premier *air déphlogistiqué*, par le second, *air empyréal*. Je lui avais donné d'abord le nom d'air *éminemment respirable*; depuis on y a substitué celui d'*air vital*....

En réfléchissant sur les circonstances de cette expérience, on voit que le mercure, en se calcinant, absorbe la partie salubre et respirable de l'air, ou, pour parler d'une manière plus rigoureuse, la base de cette partie respirable; que la portion d'air qui reste est une espèce de mofette, incapable d'entretenir la combustion et la respiration; l'air de l'atmosphère est donc composé de deux fluides élastiques de nature différente et pour ainsi dire opposée ».

Extraits de : *Analyse de l'air, de l'atmosphère, sa résolution en deux fluides élastiques, l'un respirable, l'autre non respirable.*

PRIESTLEY (Joseph) : 1733-1804. Théologien et médecin anglais, réussit de remarquables découvertes en chimie : air nitreux (oxyde azotique) — air phlogistiqué (azote) et air déphlogistiqué (oxygène). Il prépare l'oxygène en 1774 par décomposition de l'oxyde de mercure (précipité per-se).

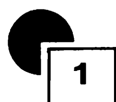
SCHEELE (Karl Wilhelm) : 1742-1786. Chimiste suédois. On lui doit de nombreuses découvertes : chlore, manganèse, la baryte et de nombreux acides. Il découvrit l'oxygène probablement avant Priestley et Lavoisier par décomposition de l'oxyde de mercure, de l'oxyde d'argent.

LAVOISIER (Antoine Laurent) : 1743-1794. Fondateur de la Chimie moderne : introduisit en chimie, selon une expression de Pasteur, l'esprit de la physique, science de mesures précises. Lire la biographie de Lavoisier par Henri Le Chatelier (Les classiques de la Science A. *Colin*).

1. Un pouce valait 2,7 cm environ.
2. Un grain valait 5,33 cg.

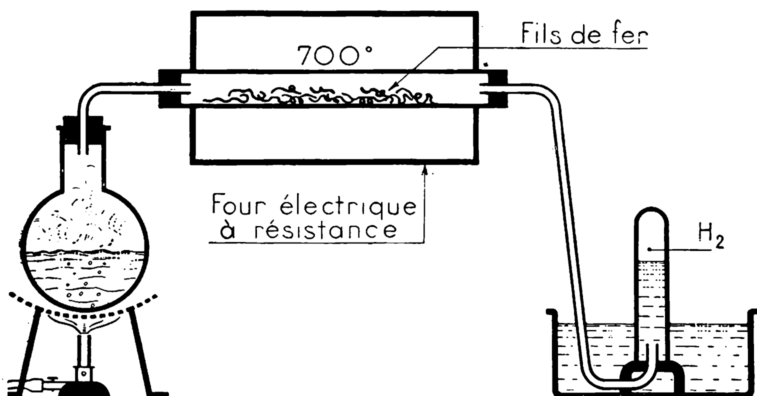
CHAPITRE III

LA COMPOSITION DE L'EAU
CORPS COMPOSÉS — CORPS SIMPLES



ANALYSE ET SYNTHÈSE DE L'EAU

■ **18. Décomposition de l'eau par le fer au rouge.** — Faisons passer de la vapeur d'eau, produite dans un ballon, sur du fer chauffé vers 700 °C (*fig. 16*) et recueillons dans une éprouvette le gaz qui se dégage.



16. Réduction de la vapeur d'eau par le fer.

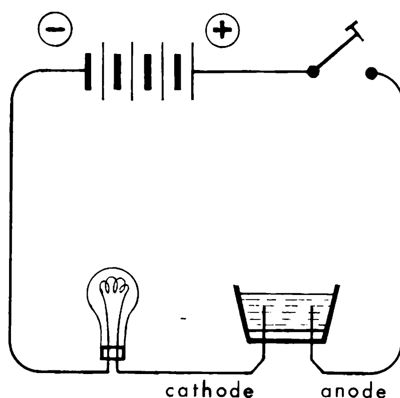
En approchant d'une flamme l'éprouvette contenant ce gaz, nous constatons qu'il brûle : c'est un gaz différent de l'oxygène et de l'azote : on l'appelle l'***hydrogène*** (étymologiquement qui engendre l'eau).

Laissons refroidir le fer dans la vapeur d'eau et examinons-le : il s'est recouvert d'une couche bleu-noir identique à celle que nous avons observée en chauffant le fer dans l'air. Ainsi le fer chauffé au rouge au contact de la vapeur d'eau ***s'est oxydé.*** Nous devons en

conclure que la vapeur d'eau ***a été décomposée*** par le fer en deux substances : l'oxygène qui a été retenu par le fer, et l'hydrogène qui s'est dégagé.

Cependant la vapeur d'eau, comme l'eau liquide d'ailleurs, n'a pas du tout les propriétés de l'hydrogène, ni celles de l'oxygène : elle n'est pas un mélange de ces gaz. Nous dirons que l'eau est une ***combinaison*** d'oxygène et d'hydrogène.

■ 19. Décomposition de l'eau par le courant électrique : électrolyse. — Réalisons le circuit représenté par la *figure 17* : un accumulateur, identique à ceux qui sont utilisés par les automobilistes pour actionner le démarreur de leur voiture, est relié à un interrupteur, une lampe à incandescence et à un récipient appelé ***voltamètre.*** C'est un vase dans lequel aboutissent deux tiges de platine ou de fer : ces deux tiges sont appelées des ***électrodes.*** L'électrode reliée au pôle positif de la batterie est l'électrode d'entrée du courant : on l'appelle l'***anode.*** L'autre appelée ***cathode*** est reliée au pôle négatif de la batterie ; le courant sort par la cathode.



17.

Si l'on verse de l'eau distillée dans le voltamètre aucun phénomène ne se produit lorsque l'interrupteur est fermé. Versons alors un peu de ***soude :*** la lampe s'allume et des gaz se dégagent aux électrodes : le courant électrique passe et produit une décomposition chimique dans le voltamètre. Cette décomposition chimique s'appelle une ***électrolyse*** (*lusis*, décomposition).

Interrompons le courant et coiffons chaque électrode d'une éprouvette graduée pleine de la solution de soude, puis fermons l'interrupteur. Les gaz qui se dégagent aux électrodes se rassemblent dans les deux éprouvettes et, en coupant le courant au bout de quelques minutes, nous constatons que :

▶ 1° *Le volume du gaz dégagé à la cathode est double du volume du gaz dégagé à l'anode.*

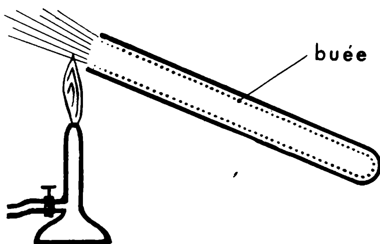
2° *Le gaz dégagé à la cathode brûle au contact d'une allumette enflammée : c'est de* ***l'hydrogène.***

3° *Le gaz dégagé à l'anode rallume une allumette ne présentant plus qu'un point incandescent : c'est de l'***oxygène.**

Nous avons réalisé une ***analyse de l'eau*** par électrolyse, plus facilement et plus nettement qu'en chauffant de la vapeur d'eau au contact du fer. Il reste cependant à prouver que l'hydrogène et l'oxy-

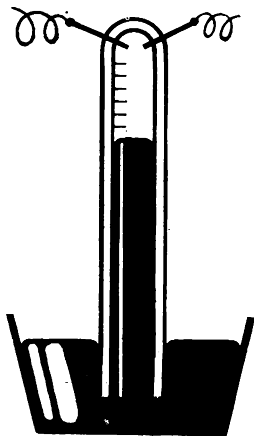
gène proviennent bien de l'eau et non pas de la soude qui a été nécessaire pour obtenir l'électrolyse; on le vérifierait en pesant la soude employée avant et après l'électrolyse; sa masse est restée la même.

■ **20. Synthèse de l'eau.** — Transvasons dans une éprouvette bien sèche et pleine de mercure deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène. Présentons l'éprouvette à une flamme : une violente détonation se produit et de la buée recouvre les parois de l'éprouvette, ce qui indique qu'il s'est formé de l'eau (*fig. 18*). Nous avons donc reproduit de l'eau à partir de ses deux constituants : nous avons fait la ***synthèse*** de l'eau.



18.

La synthèse quantitative de l'eau peut être réalisée dans un ***eudiomètre :*** éprouvette graduée dont la partie supérieure est traversée par deux pointes de platine distantes de 1 mm environ (*fig. 19*). Mélangeons dans cet eudiomètre ***deux volumes d'hydrogène*** et ***un volume d'oxygène;*** faisons passer une étincelle entre les deux pointes : une violente détonation se produit; le mercure est refoulé puis, après refroidissement, le mercure remplit toute l'éprouvette. Seules quelques gouttelettes d'eau sont visibles sur les parois.


19.

Recommençons l'expérience avec des volumes égaux d'hydrogèneet d'oxygène, par exemple 10 cm^3 de chaque gaz : après passage de l'étincelle il reste 5 cm^3 d'un gaz que l'on identifie facilement à de l'oxygène. De même, si nous mettons 25 cm^3 d'hydrogène pour 10 cm^3 d'oxygène, il reste, après combinaison, 5 cm^3 d'hydrogène.

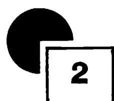
▶ *Quels que soient les volumes d'hydrogène et d'oxygène mélangés dans un eudiomètre, la combinaison de ces gaz pour former l'eau s'effectue dans un rapport de volumes constant qui est, très sensiblement, de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.*

■ **21. Conclusion : composition de l'eau.** — L'eau pure peut être détruite et donne alors deux autres corps purs : l'hydrogène et l'oxygène. Nous dirons que l'eau est un ***corps composé.***

L'analyse et la synthèse de l'eau nous conduisent à affirmer que la composition de l'eau est constante :

1° ***en volumes :*** *deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.*

2° ***en masse :*** 1,008 *gramme d'hydrogène pour* 8 *grammes d'oxygène.* Ce dernier résultat peut se déduire du premier si l'on connaît les *masses volumiques* (masse de l'unité de volume) des deux gaz.



CORPS COMPOSÉS. CORPS SIMPLES

■ **22. Le corps pur composé.** — Nous avons différentié un corps pur d'un mélange par la fixité des constantes physiques du corps pur : températures de fusion, d'ébullition, masse volumique, etc... L'étude de l'analyse et de la synthèse de l'eau nous permet maintenant de définir le corps pur appelé corps composé.

▶ *Un corps pur est appelé un corps composé si, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, du courant électrique, ou d'un autre corps, il se laisse détruire en donnant plusieurs constituants.*

Donnons quelques exemples : l'***oxyde de mercure,*** chauffé très fortement se laisse décomposer en ***oxygène*** qui se dégage et en ***mercure*** dont les vapeurs, en se condensant sur les parois du tube à essais, forment un anneau miroitant sur ce tube (*fig. 12*). Nous dirons que l'oxyde de mercure est un corps composé.

Chauffons un morceau de calcaire au fond d'un tube à essais en verre pyrex (peu fusible). Le tube se remplit d'un gaz qui n'entretient pas la combustion, qui trouble l'eau de chaux : c'est du ***gaz carbonique.*** Il reste au fond du tube un résidu solide que l'on appelle la ***chaux vive.*** Le calcaire a subi une ***pyrolyse*** (décomposition par le feu) en donnant du gaz carbonique et de la chaux vive; le calcaire est un corps composé. Cet exemple montre d'ailleurs que les produits de décomposition d'une substance sont parfois eux-mêmes des corps composés, comme ici le gaz carbonique et la chaux.

■ **23. La synthèse du corps composé.** — La synthèse d'un corps composé est la reproduction de ce corps à partir de ses constituants. Prenons l'eau : il ne suffit pas de mélanger l'hydrogène et l'oxygène pour obtenir de l'eau; il faut provoquer leur *union chimique* ou *combinaison* au cours d'une ***réaction chimique.*** Ceci peut être obtenu en enflammant le mélange ou en faisant éclater dans ce mélange une étincelle électrique qui porte un point du mélange à haute température (voir *eudiomètre, figure 19*).

De même le mélange de mercure et d'oxygène dans un récipient ne donne pas d'oxyde de mercure; il faut élever fortement la température pour obtenir la réaction chimique du mercure sur l'oxygène (expérience de Lavoisier).

La reproduction d'un mélange comme l'air à partir de ses constituants se fait par simple juxtaposition de ses constituants, sans faire intervenir aucune réaction chimique.

Le corps composé n'a plus aucune des propriétés de ses constituants; il a ses caractères propres. Dans les mélanges au contraire, on retrouve souvent les propriétés de chacun des constituants.

■ **24. Le corps simple.** — Soumettons le mercure à une élévation de température; faisons le traverser par le courant électrique; il n'est jamais détruit : nous dirons que le mercure est un ***corps simple.***

▶ *On appelle corps simple tout corps pur qui ne se laisse jamais décomposer en plusieurs autres.*

Parmi les corps cités antérieurement, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre, le phosphore, le mercure, le plomb, le cuivre, le fer sont des corps simples.

Les corps simples sont peu nombreux : on en connaît une centaine alors qu'il existe des centaines de milliers de corps composés. Parmi les corps simples, certains sont appelés des ***métaux***. Nous connaissons les métaux usuels, comme le fer, le zinc, le cuivre, l'aluminium, le plomb qui ont reçu de nombreuses applications pratiques. Ils peuvent prendre un beau poli et sont alors très brillants : on dit qu'ils possèdent l'***éclat métallique.*** Ils conduisent le courant électrique et sont aussi bons conducteurs de la chaleur.

D'autres corps simples comme le phosphore, le soufre, le carbone (fusain ou coke) ont des caractères physiques opposés : on ne peut pas les polir, ils sont peu denses, ils ne conduisent pas ou conduisent mal le courant électrique. On les appelle des ***éléments non métalliques*** (anciennement ***métalloïdes***). Certains d'entre eux sont gazeux à la température ordinaire : c'est le cas de l'oxygène, de l'azote.

Nous verrons que l'étude des propriétés chimiques nous amènera également à diviser les corps simples en métaux et en éléments non métalliques.

L'hydrogène se classe un peu à part car ses propriétés chimiques le rapprochent des métaux, mais son état gazeux à la température ordinaire ne permet pas de le considérer absolument comme un métal.

■ **25. Loi de conservation de la masse : loi de Lavoisier.** — L'un des soucis constants de Lavoisier au cours de ses expériences a été de peser les corps qu'il faisait réagir, de peser les corps obtenus et de comparer les masses ainsi mesurées. Nous l'avons vu (*Lecture p. 15*) prendre 45 grains d'oxyde de mercure, obtenir 41 grains et demi de mercure coulant, et un volume mesuré d'oxygène dont il pouvait calculer la masse. Ces diverses pesées l'ont conduit à énoncer le résultat suivant : *la somme des masses de mercure et d'oxygène recueillis est égale à la masse d'oxyde de mercure détruit.*

Depuis cette époque, la précision des pesées s'est beaucoup améliorée et, cependant, on a toujours vérifié que la masse d'un composé était égale à la somme des masses des constituants. C'est là le caractère de ce que l'on appelle une *loi physique* : la vérification de son énoncé ne fait que s'améliorer lorsque la précision des mesures devient plus grande. Aussi peut-on énoncer la loi de conservation de la masse dans les réactions chimiques ou Loi de Lavoisier :

▶ ***Loi de Lavoisier.*** *La masse d'un composé est égale à la somme des masses de ses constituants.*

Un énoncé plus général s'applique à toute réaction chimique, aussi complexe soit-elle :

▶ *Dans un système isolé, c'est-à-dire qui est enfermé dans un vase clos, la masse ne change pas quelles que soient les réactions chimiques qui s'y produisent.*

■ **26. La composition d'un corps pur est fixe.** — Nous avons vérifié, à propos de la synthèse de l'eau, que, quels que soient les volumes d'hydrogène et d'oxygène mis en présence, nous avions toujours ***deux volumes*** d'hydrogène se combinant à ***un volume*** d'oxygène pour former de l'eau, ou encore 1,008 gramme d'hydrogène pour 8 grammes d'oxygène. *Ces proportions sont absolument fixes* et c'est là un *caractère absolu* d'une combinaison chimique. On peut énoncer une deuxième loi pondérale des combinaisons, appelée la loi de Proust[1].

▶ ***Loi de Proust.*** *Dans une combinaison, les proportions des constituants sont fixes et parfaitement définies.*

Il faut comprendre cette loi comme une loi de *discontinuité entre deux combinaisons* d'un même corps : s'il existe une combinaison d'oxygène et d'hydrogène différente de l'eau, les proportions des deux constituants seront tout autres. Effectivement cette combinaison existe : c'est l'eau oxygénée dans laquelle à 2,016 g d'hydrogène se combinent à 32 g d'oxygène, le double du poids précédent.

On peut réaliser des mélanges d'hydrogène et d'oxygène en proportions quelconques, mais on ne peut combiner les corps en proportions arbitraires. Proust écrivait :

« Nous pouvons créer des combinaisons, sans doute, mais des combinaisons prévues dans l'ordre général de la nature et non pas des combinaisons infinies et variables au gré de nos désirs. Quand vous croyez combiner les corps en proportions arbitraires, pauvres myopes, ce ne sont que des mélanges que vous faites et dont vous ne savez pas distinguer les parties. »

1. *Proust*, chimiste français (1754-1826), définit clairement ce qu'il fallait entendre par combinaison chimique et énonça la loi précédente en 1801. Eut une vive controverse avec Berthollet à ce sujet.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*L'action de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge donne un gaz inflammable, l'**hydrogène** tandis que le fer se recouvre d'oxyde : l'eau est un composé d'hydrogène et d'oxygène.*

L'électrolyse de l'eau additionnée de soude conduit à une décomposition de l'eau en ***hydrogène*** *et* ***oxygène*** *: on obtient* ***deux volumes*** *d'hydrogène et* ***un volume*** *d'oxygène.*

La ***synthèse*** *de l'eau se fait en combinant de l'hydrogène et de l'oxygène sous l'action d'une étincelle électrique, dans un eudiomètre.*

L'eau est un ***corps composé*** *: on appelle ainsi tout corps pur qui peut être détruit en plusieurs autres soit par élévation de température, soit par électrolyse, soit par action sur un autre corps.*

L'hydrogène, l'oxygène, l'azote sont des ***corps simples*** *: ils ne peuvent jamais être décomposés en plusieurs autres. Les corps simples se classent en* ***métaux*** *(fer, cuivre, zinc,...) et en* ***éléments non métalliques ou métalloïdes*** *(oxygène, azote, soufre, phosphore...).*

Les combinaisons chimiques obéissent à deux lois pondérales : la loi de Lavoisier et la loi de Proust. La première exprime la ***conservation de la masse*** *au cours d'une réaction chimique. La deuxième indique la* ***fixité de composition*** *d'un corps pur.*

★ EXERCICES ★

13. — On électrolyse une solution de soude et on obtient à l'anode 5,6 litres d'oxygène (volume mesuré dans les conditions normales). Sachant qu'un litre d'oxygène a une masse égale à 1,43 g, calculer la masse d'oxygène obtenu, la masse d'eau décomposée et la masse d'hydrogène recueillie à la cathode. En déduire la masse du litre d'hydrogène.

14. — Dans un eudiomètre on a introduit 20 cm^3 d'hydrogène et 100 cm^3 d'air; après passage de l'étincelle, il reste un volume V de gaz. Calculer V et indiquer la composition volumétrique du gaz restant.

15. — Un eudiomètre contient un mélange d'hydrogène et d'oxygène; son volume total est 50 cm^3. Après passage de l'étincelle, il reste 5 cm^3 d'un gaz qui est entièrement absorbable par le phosphore à froid. Quel est ce gaz? Donner les proportions en volume du mélange hydrogène-oxygène initial.

16. — L'oxyde de mercure résulte de la combinaison de 100 g de mercure et de 8 g d'oxygène. On décompose totalement 27 g de cet oxyde : quelles masses de mercure et d'oxygène obtient-on? Quel est le volume d'oxygène recueilli (dans les conditions normales) si la masse du litre d'oxygène est de 1,43 g.

17. — On fait passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge; l'augmentation de la masse du tube contenant le fer est de 24 g. Expliquer pourquoi la masse du tube contenant le fer a augmenté. Calculer la masse d'eau décomposée et le volume d'hydrogène dégagé (mesuré dans les conditions normales) sachant que la masse du litre d'hydrogène est 0,088 g.

18. — La dissolution du sel de cuisine dans l'eau est-elle une réaction chimique? Expliquer votre réponse.

CLASSIFICATION DES SUBSTANCES

Substances naturelles ou de synthèse { substances hétérogènes / substances homogènes.

Substances homogènes { mélanges / corps purs.

Corps purs { corps composés ou combinaisons / corps simples.

Corps simples { métaux / éléments non métalliques (ou métalloïdes).

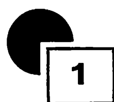


B. N. Est. *Photo Hachette.*

Lavoisier (1743-1794).

CHAPITRE IV

STRUCTURE ATOMIQUE



LES ATOMES

■ 27. L'atome, particule commune au corps simple et à ses composés. — L'eau est un corps composé résultant de la combinaison de deux corps simples : l'hydrogène et l'oxygène. Il est naturel d'admettre que dans l'eau nous devons retrouver des particules d'oxygène et des particules d'hydrogène, unies entre elles comme des briques d'un même édifice. C'est à ces particules très petites que l'on a donné le nom d'***atomes.*** Nous dirons que l'eau est formée par l'union, au cours de la réaction chimique, d'atomes d'oxygène et d'atomes d'hydrogène.

De même l'oxyde de mercure provient de la combinaison d'atomes de mercure et d'atomes d'oxygène.

Cette idée que les corps sont formés d'atomes est très ancienne puisqu'on l'attribue à Démocrite (460-370 avant J.-C.); mais le philosophe de l'antiquité ne pouvait qu'imaginer des doctrines, des systèmes dénués de toute valeur scientifique, étant incapable de comparer les résultats de sa doctrine aux faits expérimentaux. Ce n'est qu'à partir de 1803 que le chimiste anglais Dalton[1] put donner des bases expérimentales à la notion d'atome : une science nouvelle était née, l'atomistique, qui devait conduire aux découvertes les plus sensationnelles sur la constitution de la matière.

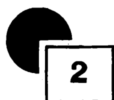
■ 28. L'atome, particule élémentaire. — Pour Dalton l'atome était une ***particule élémentaire*** dont la propriété essentielle était d'avoir une ***masse constante*** et caractéristique de la substance considérée. Ainsi les atomes d'oxygène sont tous identiques entre eux et ont tous même masse. Les atomes d'hydrogène ont aussi une même masse, différente de celle des atomes d'oxygène. Il en est ainsi pour tous les atomes.

1. DALTON (John) : 1766-1844. Physicien et chimiste anglais. Etudia les propriétés des mélanges gazeux, fit des travaux sur la vision des couleurs (daltonisme); est surtout célèbre par l'énoncé de l'hypothèse atomique.

Un deuxième caractère de l'atome est d'être, selon Dalton, une ***particule insécable*** : d'où le nom atome (qui vient du grec atomos : qu'on ne peut diviser). Il faut comprendre que cette impossibilité de briser les atomes ne s'appliquera qu'aux réactions chimiques ordinaires, car nous savons maintenant que l'atome peut être détruit et qu'il y a toute une science nouvelle qui s'occupe de ces phénomènes : la science nucléaire, dont fait partie la radioactivité. Nous admettrons cependant l'***indestructibilité des atomes dans les réactions chimiques.*** Ainsi l'atome d'oxygène se combine à l'atome de mercure pour donner l'oxyde de mercure; mais celui-ci, chauffé, nous donne de l'oxygène : l'atome d'oxygène n'a pas été détruit.

L'atome est une ***particule très petite*** et le plus petit volume de matière que nous concevons à notre échelle en contient un nombre inimaginable; on a pu montrer que dans un millimètre cube de cuivre, il y a environ 85 milliards de milliards d'atomes! Ceci nous donne une idée de l'encombrement de l'atome : ses dimensions seraient de l'ordre du dixième d'angström (un angström Å vaut un dix-millionième de millimètre).

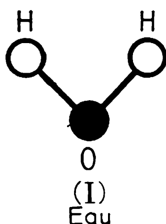
▶ *L'atome est une particule élémentaire de masse constante pour un corps simple donné, indestructible dans les réactions chimiques, et dont les dimensions sont de l'ordre du dixième d'angström.*

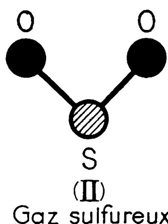


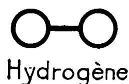
LES ASSOCIATION D'ATOMES

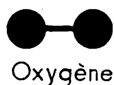
■ **29. Les molécules.** — Les atomes peuvent se grouper entre eux pour former des édifices qui constituent les substances matérielles. Les édifices les plus simples sont formés de particules comprenant toujours le même nombre d'atomes de chaque constituant : ce sont les ***molécules.***

Prenons quelques exemples. La ***vapeur d'eau*** est formée de molécules : ce sont des particules, animées de mouvements incessants et





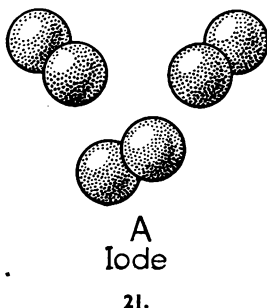




20. Schémas de **molécules.**

désordonnés, qui sont toutes identiques entre elles. Nous savons actuellement que chacune d'elles résulte de l'union de ***deux atomes d'hydrogène*** avec un atome d'oxygène (*fig. 20*). La molécule de gaz sulfureux résulte de même de l'union de deux atomes d'oxygène avec un atome de soufre (*fig. 20*). Dans la molécule de gaz carbonique nous trouverions de même un atome de carbone pour deux atomes d'oxygène. Il faut remarquer d'ailleurs que les atomes ne sont pas uniquement juxtaposés, mais au contraire s'interpénètrent partiellement. Les représentations de la *figure 20* sont très imparfaites car nous y figurons les atomes par des sphères, alors que les limites de l'atome sont mal définies.

Les exemples précédents ont été choisis parmi les corps composés. Que se passe-t-il pour un corps simple comme l'oxygène? Quelle est la plus petite particule d'oxygène à l'état libre? Y a-t-il des molécules, c'est-à-dire des associations d'atomes d'oxygène? Autant de questions qui se posent et auxquelles on a pu répondre. L'oxygène gazeux est formé de ***molécules,*** chaque molécule résultant de l'union de deux atomes identiques entre eux et appelés atomes d'oxygène. L'hydrogène possède une structure analogues (*fig. 20*). Ainsi tous les gaz sont formés de molécules, édifices d'atomes de même nature pour les corps simples, de nature différente pour les composés. Ces molécules se retrouvent quelquefois aussi dans les substances liquides ou solides. L'***iode,*** qui est un métalloïde (dont la solution dans l'alcool forme la teinture d'iode des pharmaciens), est toujours formé de molécules, association de deux atomes d'iode : on les trouve aussi bien dans la vapeur (violette), dans le liquide (violet), que dans le cristal (gris) (*fig. 21*).



21.

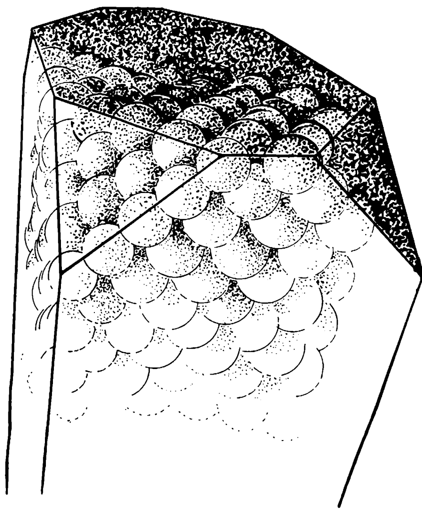
30. L'atomicité d'une molécule. — Le nombre d'atomes constituant une molécule s'appelle l'***atomicité*** de la molécule. Il existe des gaz ***monoatomiques,*** c'est-à-dire dont la molécule est formée d'un seul atome : c'est le cas des gaz rares de l'air (comme le néon, l'argon, voir § 17), de la vapeur de mercure et d'un grand nombre de vapeurs métalliques. La plupart des corps simples gazeux sont ***diatomiques :*** leur molécule est formée de l'union de deux atomes identiques. En dehors de l'oxygène et de l'hydrogène déjà rencontré, citons le chlore, l'azote. Nous étudierons plus tard des composés dont les molécules sont diatomiques.

L'eau, le gaz carbonique, le gaz sulfureux, ont des molécules ***triatomiques.*** Mais il existe des molécules bien plus compliquées et comprenant parfois des milliers d'atomes; on leur donne le nom de ***molécules géantes.***

¶ **Remarque :** On emploie souvent les termes : corps simple et élément pour désigner la molécule et l'atome du corps simple. Il est bon de n'employer l'expression de **corps simple** que pour le corps **à l'état libre.** Exemple : cette éprouvette contient **le corps simple oxygène.** C'est donc de la molécule d'oxygène qu'il s'agit. Par contre le mot **élément** désignera le corps **entré en combinaison** : ce terme correspond donc

à la notion d'atome. Nous dirons : la molécule d'eau est formée par la combinaison des deux éléments hydrogène et oxygène. Nous dirons aussi : le corps simple oxygène est formé par la combinaison de deux atomes de l'élément oxygène. En somme, pour un corps simple, **molécule** désigne le **corps simple** — **atome** désigne l'**élément.**

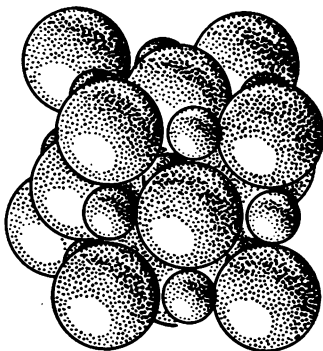
■ **31. Les édifices atomiques à l'état solide.** — Nous avons envisagé le cas le plus simple des associations d'atomes : la molécule qui existe toujours à l'état gazeux. La structure des solides est plus compliquée et, si nous y rencontrons quelquefois des molécules comme dans le cas de l'iode, de la neige carbonique (résultant de la solidification du gaz carbonique), très souvent il est impossible de déceler des molécules bien individualisées : les atomes sont, dans les cristaux, régulièrement disposés les uns à côté des autres. Ainsi, dans un cristal de cuivre, les atomes de cuivre sont empilés dans des cubes juxtaposés allant jusqu'à la limite du cristal. On ne peut pas associer un atome de cuivre avec un autre atome de cuivre déterminé (*fig. 22*). Dans un composé solide comme le sel marin ou chlorure de sodium, on trouve en alternance régulière un atome de chlore, un atome de sodium, un atome de chlore, etc. suivant les directions des arêtes d'un cube (*fig. 23* et *24*); mais il n'y a pas de molécule de chlorure de sodium.



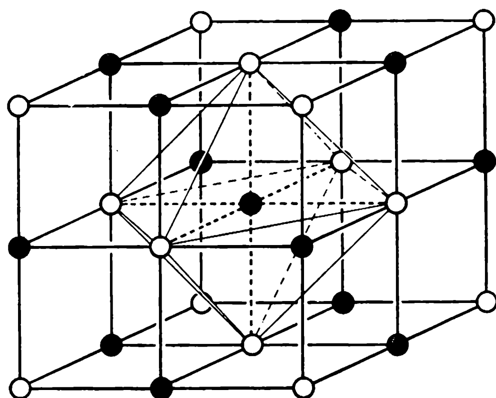
22. Empilement d'atomes de cuivre dans un cristal.

■ **32. Premières conséquences.** — Les atomes ne sont pas détruits dans les ***réactions chimiques;*** on appelle ainsi la *transformation d'un système de corps purs en un autre système de corps purs*. Dans une réaction chimique, il y a destruction des édifices atomiques, suivie de réarrangement des atomes pour former d'autres molécules.

Par exemple la *figure 25* schématise la réaction de l'hydrogène sur l'oxygène pour former de l'eau : deux molécules d'hydrogène libèrent quatre atomes de l'élément hydrogène pendant que une molécule

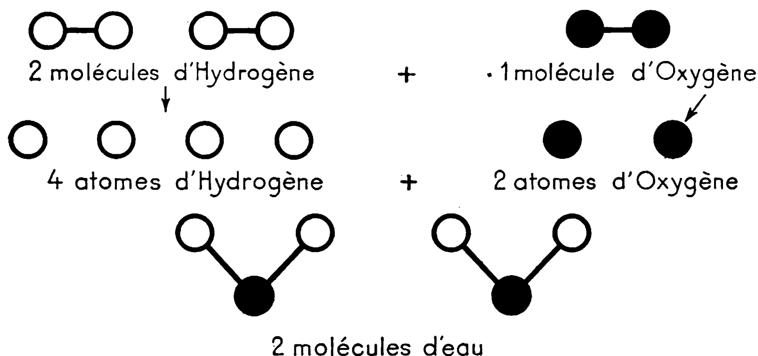


23.



24. Structure **ionique** du chlorure de sodium.

d'oxygène donne deux atomes de l'élément oxygène. Il y a ensuite combinaison de deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène pour donner une molécule : ceci se produit d'ailleurs deux fois.



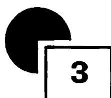
25. Représentation schématique de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Nous pouvons en déduire, et retrouver ainsi deux lois déjà signalées plus haut :

1° La masse du système final est la même que la masse du système initial. C'est la ***loi de Lavoisier*** (§ *25*).

2° La molécule d'un corps pur est toujours la même quelle que soit la façon dont on a obtenu ce corps pur. Sa composition est donc fixe et parfaitement définie. C'est la ***loi de Proust.*** Dans la molécule d'eau nous avons admis qu'il y avait 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'oxygène. Si ces deux éléments donnent une autre combinaison,

elle correspondra par exemple à l'union de 2 atomes d'hydrogène et de 2 atomes d'oxygène : les proportions ont varié d'une façon brusque. Il y a *discontinuité* entre les proportions de 2 éléments qui se combinent pour former plusieurs composés. Même dans un composé non moléculaire comme le chlorure de sodium, il y a toujours un atome de sodium pour un atome de chlore : ce rapport fixe implique une ***composition définie.***

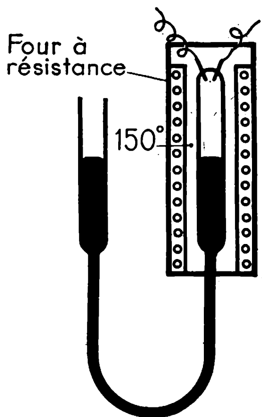


HYPOTHÈSE D'AVOGADRO

■ **33. Les lois des combinaisons en volumes ou lois de Gay-Lussac.** — Reprenons la synthèse de l'eau : 2 volumes d'hydrogène se combinent à 1 volume d'oxygène pour donner de l'eau. Ainsi les volumes des gaz qui entrent en combinaison (volumes mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression) sont dans le rapport de 2 à 1 ; c'est un *rapport simple*. Nous constaterons qu'il en est toujours ainsi dans le cas des gaz et Gay-Lussac a pu énoncer le résultat sous la forme suivante :

▶ ***Première loi de Gay-Lussac.*** *Lorsque deux gaz entrent en combinaison le rapport des volumes qui s'unissent est simple.*

Opérons maintenant dans des conditions telles que l'eau formée reste à l'état gazeux : il suffit d'entourer l'eudiomètre par un four électrique à résistance maintenant une température constante, 150° par exemple (*fig. 26*). On mesure ainsi tous les volumes à 150° et sous la même pression. Introduisons 20 cm³ d'oxygène, 40 cm³ d'hydrogène et faisons éclater l'étincelle électrique : après l'explosion le volume prend la valeur de 40 cm³. Traduisons : 2 volumes d'hydrogène se sont combinés à 1 volume d'oxygène pour donner 2 volumes de vapeur d'eau. Ainsi le volume du composé gazeux est dans un rapport simple avec le volume de l'un quelconque des composant gazeux.



26. Synthèse de l'eau à 150°.

▶ ***Deuxième loi de Gay-Lussac.*** *Le volume d'un composé gazeux est dans un rapport simple avec le volume d'un constituant gazeux qui lui a donné naissance.*

■ **34. Hypothèse d'Avogadro.** — En essayant d'interpréter les lois de compressibilité, de dilatation des gaz, ainsi que les lois de Gay-Lussac que nous venons d'énoncer, Avogadro fut conduit à énoncer l'hypothèse suivante :

▶ *Des volumes égaux de gaz différents, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules.*

Ainsi, dans 1 cm³, il y a le même nombre de molécules d'hydrogène que de molécules d'oxygène ou de gaz sulfureux.

Cette hypothèse nous fait comprendre les lois de Gay-Lussac : d'après le schéma de la *figure 25*, il faut 2 fois plus de molécules d'hydrogène que de molécules d'oxygène pour produire l'eau; c'est dire qu'il faut un volume d'hydrogène double de celui d'oxygène. Comme, d'autre part, le nombre de molécules d'eau formée est le même que le nombre de molécules d'hydrogène utilisé, le volume de vapeur d'eau obtenue sera le même que le volume d'hydrogène employé.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

Un corps simple ou un corps composé est formé de particules chimiquement indestructibles qui sont les ***atomes.*** *Les atomes se conservent dans les réactions chimiques : au cours d'une réaction, les édifices atomiques ne font que changer de constitution.*

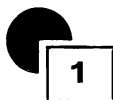
Les atomes peuvent s'associer pour donner des ***molécules,*** *dans le cas des gaz en particulier; un gaz est mono-, di- ou tri-atomique lorsque sa molécule est formée de un, deux ou trois atomes. Mais dans certains cristaux, la molécule n'est pas définie : un cristal doit être considéré comme un arrangement régulier d'un grand nombre d'atomes (molécule géante).*

*L'**hypothèse d'Avogadro** confirme que des volumes égaux de gaz différents, pris à la même température et sous la même pression, contiennent le même nombre de molécules.*

CHAPITRE V

NOTATION CHIMIQUE

1. Symboles et formules.
2. Les équations chimiques.



SYMBOLES ET FORMULES

■ **35. La formule de l'eau.** — Le but de la notation chimique est de représenter les composés par des *formules :* cet usage facilitera les comparaisons, allégera la mémoire. Que demande-t-on à une telle formule? En premier lieu, *rappeler la composition qualitative* et *quantitative* du corps; puis suggérer les propriétés chimiques. Mais tout ceci n'est que la conséquence de la constitution de la molécule du corps est nous pouvons affirmer que :

la formule doit être une image de la molécule.

Le problème a déjà été envisagé pour l'eau dont nous avons schématisé la molécule (*fig. 20*). Ces schémas seraient vite compliqués et on a préféré représenter chaque élément par une lettre majuscule appelée ***symbole*** de l'élément. Ainsi l'élément hydrogène est représenté conventionnellement par **H,** l'élément oxygène par **O.** On prend souvent la première lettre ou les deux premières lettres du nom de l'élément : la première seule est majuscule.

Si nous savons que la molécule d'eau résulte de l'union de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, nous représenterons la molécule d'eau par la formule **HOH** ou simplement H_2O. L'indice 2 rappelle qu'il y a 2 atomes d'hydrogène.

Cet exemple nous montre clairement le but à atteindre, et aussi la difficulté pour l'atteindre : ne pouvant voir les atomes, nous ne pouvons les dénombrer directement. Reportons-nous au seul fait expérimental connu : l'analyse et la synthèse de l'eau nous démontrent que le volume d'hydrogène combiné est double du volume d'oxygène.

D'après l'hypothèse d'Avogadro, il y a deux fois plus de molécules d'hydrogène que d'oxygène et, si nous savons que chaque molécule d'hydrogène ou d'oxygène est diatomique nous en déduirons que deux atomes d'hydrogène se combinent à un atome d'oxygène, d'où la formule H_2O.

L'étude chimique nous confirmera ce point de vue : souvent l'hydrogène de l'eau se sépare en deux parties égales, tandis que l'oxygène ne se divise pas. Il n'y a donc qu'un atome d'oxygène, insécable dans les réactions chimiques, mais il doit y avoir au moins deux atomes d'hydrogène. Le plus simple est donc de prendre 2 atomes d'hydrogène.

■ **36. L'atome-gramme.** — Pour représenter la composition de l'eau en masse par sa formule H_2O, il faut que chaque symbole **H** ou **O** représente une masse d'hydrogène ou d'oxygène. D'après ce qui précède, ces masses devraient être celles des atomes d'hydrogène ou d'oxygène. Ces masses sont beaucoup trop petites par rapport aux quantités de matière que nous utilisons couramment qui sont de l'ordre du gramme.

C'est ainsi que l'on a été conduit à considérer les réactions chimiques non pas avec un atome mais avec N atomes, N étant choisi de façon à avoir des masses de l'ordre du gramme : il revient en effet au même de dire qu'un atome d'oxygène se combine à deux atomes d'hydrogène ou que N atomes d'oxygène se combinent à 2 N atomes d'hydrogène.

Nous ne discuterons pas ici du choix du nombre N; nous retiendrons seulement que les symboles **H, O,** etc... représentent tous $\mathbf{N = 6{,}023 \cdot 10^{23}}$ atomes réels. Ce nombre est appelé le ***nombre d'Avogadro.***

On a donné le nom d'***atome-gramme*** à la quantité de substance formée par N atomes réels; il est représenté par le symbole de l'élément. Ainsi **H** représente $6{,}023 \cdot 10^{23}$ atomes d'hydrogène, ce qui fait 1,008 g d'hydrogène. On écrit simplement : **H = 1,008.**

De même : **O = 16** signifie que la masse de un atome-gramme d'oxygène, soit $\mathbf{6{,}023} \cdot 10^{23}$ atomes réels, est de 16 grammes.

■ **37. Masses atomiques.** — On donne le nom de ***masses atomiques*** aux nombres qui sont affectés aux différents symboles; l'atome-gramme correspond donc à une masse mesurée en grammes par la masse atomique. Le tableau de la page II donne les masses atomiques des éléments usuels. Nous en citerons seulement quelques-unes avec les symboles correspondants :

Azote	**N** = 14	Sodium	**Na** = 23
Chlore	**Cl** = 35,5	Potassium	**K** = 39
Soufre	**S** = 32	Calcium	**Ca** = 40
Carbone	**C** = 12	Fer	**Fe** = 56

Les masses atomiques sont donc des nombres proportionnels aux masses réelles des atomes.

■ **38. La molécule-gramme ou mole.** — Reprenons un corps composé à structure moléculaire comme l'eau : nous lui avons donné la formule H_2O.

D'après la loi de Lavoisier, la masse de la molécule d'eau est égale à la somme des masses des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Prenons N molécules d'eau : la masse de ces N molécules est égale à la somme des masses de 2 N atomes d'hydrogène et N atomes d'oxygène. On

obtient donc cette masse en faisant la somme des masses des atomes-gramme figurant dans la formule :

$$2\,\mathbf{H} + \mathbf{O} \quad \text{ou} \quad 2 \times 1{,}008 + 16 = 18{,}016.$$

Cette quantité d'eau est appelée la molécule-gramme ou ***mole.*** Une mole d'eau est donc 18,016 g d'eau, et cette quantité correspond à la formule H_2O.

Le ***nombre*** 18,016 s'appelle la ***masse molaire*** de l'eau; nous l'avons obtenue en faisant la somme des masses atomiques des éléments constituants.

● EXEMPLES. — 1° *Le gaz ammoniac a pour formule* NH_3. *Calculer sa masse molaire. A quelle quantité de gaz ammoniac correspond la mole?*

La masse molaire s'obtient en ajoutant les masses atomiques :

$$NH_3 = 14 + 3 \times 1{,}008 = 17{,}024.$$

La mole de gaz ammoniac correspond donc à 17,024 g de ce gaz.

2° *Quelle est la masse molaire de l'oxygène?*

Le corps simple oxygène est diatomique; sa formule molaire est O_2.
Sa masse molaire est $M = 16 \times 2 = 32$.
Une mole d'oxygène, c'est 32 grammes d'oxygène.

■ **39. Cas des composés non moléculaires.** — Nous avons vu que, dans les solides, certaines substances n'avaient pas de structure moléculaire. Leur formule ne peut donc pas représenter la molécule, mais elle doit rappeler le nombre d'atomes de chaque élément intervenant dans la structure.

Prenons l'exemple simple du chlorure de sodium : dans un cristal de sel marin, il y a alternance régulière d'un atome de chlore et d'un atome de sodium. On peut donc dire que le « motif » **Na...Cl** se répète indéfiniment et la formule la plus simple qui rappelle ce fait est **NaCl**. La masse de chlorure de sodium ainsi représentée s'appelle quelquefois la *masse formulaire* mais le plus souvent on lui donne aussi le nom de ***masse molaire*** : **NaCl** = 23 + 35,5 = 58,5. On peut même dire que la ***mole*** de chlorure de sodium est 58,5 grammes de ce sel.

Dans la suite, lorsque nous aurons à calculer des masses molaires, nous ne ferons pas de différence entre la formule moléculaire représentant la molécule ou la formule rappelant seulement la constitution du réseau cristallin.

■ **40. Composés gazeux. Loi d'Avogadro-Ampère.** — D'après l'hypothèse d'Avogadro (§ 35), des volumes égaux de gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Or, d'après les conventions faites pour la définition de la ***mole,*** toutes les moles contiennent le même nombre de molécules, soit $N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$. Il en résulte que toutes les moles gazeuses doivent occuper le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression. C'est *la loi d'Avogadro-Ampère* :

▶ ***Loi d'Avogadro-Ampère.*** *La mole d'un corps gazeux quelconque occupe le même volume* V *dans les mêmes conditions de température et de pression. Ce volume* V *est de* **22,4 l** *à* 0° *sous la pression de 76 cm de mercure (conditions normales). On l'appelle le* ***volume molaire.***

■ **41. Relation d'Avogadro.** — On peut traduire la loi d'Avogadro sous une autre forme, en faisant intervenir la notion de densité d'un gaz.

On appelle ***densité d'un gaz*** le rapport des masses de deux volumes égaux de gaz et mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{M}{M'} = \frac{\text{masse de V litres de gaz}}{\text{masse de V litres d'air}}.$$

Prenons un volume V égal au volume moléculaire dans les conditions normales : la masse du litre d'air est alors 1,3 g; donc

$$M' = 1{,}3 \times 22{,}4 = 29 \text{ g}.$$

La masse moléculaire M est donc reliée à la densité du gaz par la formule

$$d = \frac{M}{29} \qquad \text{ou encore} \qquad \boxed{\mathbf{M = 29\ d.}}$$

C'est la *relation d'Avogadro*.

Cette relation est très utilisée pour calculer soit la densité d'un gaz, soit la masse moléculaire connaissant la densité.

● EXEMPLES. — 1° *Le gaz sulfureux ayant pour formule* $\mathbf{SO_2}$, *calculer sa densité.*

Calculons sa masse moléculaire :

$$M = 32 + 16 \times 2 = 64.$$

La relation d'Avogadro nous donne alors : $d = \frac{M}{29}$

$$d = \frac{64}{29} = 2{,}2.$$

2° *Le gaz carbonique a pour densité* $d = 1{,}52$. *Calculer sa masse moléculaire.*

La relation d'Avogadro permet de calculer M.

$$M = 29 \times d = 29 \times 1{,}52$$
$$M = 44$$

Il faut bien noter et retenir que cette loi n'est qu'approchée et ne peut nous fournir qu'une valeur *approximative* soit de la densité d'un gaz, soit de la masse moléculaire. L'étude des propriétés des gaz nous conduira à la notion de gaz parfait, gaz idéal qui suivrait rigoureusement la loi d'Avogadro.

■ **42. Application aux corps simples.** — La loi d'Avogadro-Ampère a reçu une application importante dans la recherche de l'*atomicité* d'un corps simple gazeux. Rappelons que l'on désigne ainsi le nombre d'atomes contenus dans la molécule. Il suffit en effet de mesurer la densité du gaz pour en déduire au moins une valeur approchée de la masse moléculaire et comme celle-ci est un multiple entier de la masse atomique, connue au préalable, il est facile de déterminer ce multiple.

● EXEMPLE. — *La densité du chlore, élément de masse atomique 35,5, est 2,5. Quelle est l'atomicité du corps simple chlore?*

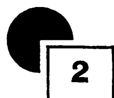
La masse moléculaire du chlore est approximativement donné par la formule d'Avogadro.

$$M = 29.d = 29 \times 2,5 = 72,5.$$

Si A est la masse atomique, l'atomicité sera le nombre entier le plus voisin de :

$$n = \frac{M}{A} = \frac{72,5}{35,5} = 2,04.$$

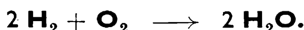
L'atomicité est **2** et la molécule est Cl_2 : la masse moléculaire exacte est **71**.



LES ÉQUATIONS CHIMIQUES

■ **43. Formule d'une réaction.** — Une réaction chimique, c'est un bouleversement des molécules en présence, avec apparition de nouveaux corps purs. On pourra schématiser une telle réaction par une équation obtenue en faisant figurer dans le premier membre les molécules de l'état initial du système, et dans le second membre les molécules de l'état final.

Ainsi la synthèse de l'eau se formulera :



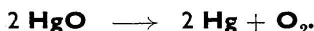
$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O.$$

La loi de Lavoisier, conservation de la masse, le principe d'indestructibilité des atomes exigent que l'on trouve au deuxième membre de l'équation chimique tous les atomes qui existent dans le premier membre : ici 2 atomes d'oxygène et 4 atomes d'hydrogène.

Lorsque l'on fait intervenir dans une équation chimique un corps simple gazeux, il faut considérer sa molécule, donc tenir compte de son atomicité. C'est pourquoi nous formulerons l'hydrogène H_2, l'oxygène O_2, le chlore Cl_2, l'azote N_2, etc.

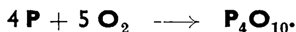
Donnons quelques exemples d'équations chimiques pour des réactions déjà citées.

La décomposition de l'oxyde de mercure, par élévation de température se formulera :



$$2\,HgO \longrightarrow 2\,Hg + O_2.$$

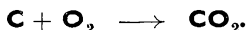
Lorsque le phosphore (**P**) brûle dans l'air ou dans l'oxygène, il se forme un oxyde appelé anhydride phosphorique P_4O_{10}. Nous écrirons l'équation chimique correspondant à la combustion :



$$4\,P + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10}.$$

¶ **Remarque :** Nous représenterons toujours les corps simples solides par leur symbole sans nous préoccuper de savoir s'ils existent à l'état moléculaire ou non.

La combustion du carbone dans l'air donne du gaz carbonique, de formule CO_2, d'où l'équation chimique :



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2.$$

■ **44. Applications des formules.** — Les formules des corps composés sont constamment utilisées dans les calculs d'analyse et de dosage soit pour déterminer le poids d'un élément ou le pourcentage de chaque élément, soit inversement pour déterminer la formule connaissant la composition quantitative du corps.

● *I*er ***Problème.*** — *Soit un composé, la soude, de formule* NaOH; *déterminer sa composition centésimale ou pourcentage de chacun des éléments. On donne* O = 16, H = 1, Na = 23.

La mole de soude de formule NaOH renferme 1 atome-gramme d'oxygène soit 16 g, 1 atome-gramme d'hydrogène soit 1 g et 1 atome-gramme de sodium soit 23 g. Au total, dans

$$16 + 1 + 23 = 40 \text{ g}$$

de soude il y a :

$$\left.\begin{array}{lll} 16 \text{ g d'oxygène} & \text{soit} & \dfrac{16 \times 100}{40} = 40 \text{ g} \\ 1 \text{ g d'hydrogène} & \text{soit} & \dfrac{1 \times 100}{40} = 2{,}5 \text{ g} \\ 23 \text{ g de sodium} & \text{soit} & \dfrac{23 \times 100}{40} = 57{,}5 \text{ g} \end{array}\right\} \text{pour 100 g de soude.}$$

¶ **Remarque :** Si on avait demandé la masse d'oxygène contenu dans 60 g de soude, le raisonnement aurait été le même; mais on aurait rapporté le résultat à 60 g de soude au lieu de 100 g.

$$x = \frac{16}{40} \times 60 = 24 \text{ g.}$$

● 2e ***Problème.*** — *La composition centésimale d'un composé étant connue, déterminer la formule la plus simple du corps. Soit le gaz carbonique : il contient 27,3 % de carbone et 72,7 % d'oxygène. Quelle est sa formule?*

Composé de carbone et d'oxygène, il aura une formule du type CxOy. Ceci signifie que la mole de gaz carbonique contient x atomes-gramme de carbone, soit $12\,x$ grammes et y atomes-grammes d'oxygène, soit $16y$ grammes. Le rapport des masses de carbone et d'oxygène est donc :

$$\frac{12\,x}{16\,y} = \frac{27{,}3}{72{,}7} \qquad \frac{x}{y} = \frac{27{,}3}{72{,}7} \cdot \frac{16}{12} = \frac{27{,}3}{72{,}7} \cdot \frac{4}{3}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{1\,092}{2\,181} = \frac{1}{1{,}997} \cdots$$

Les nombres d'atomes x et y étant entiers, nous prendrons : $\frac{x}{y} = \frac{1}{2}$, rapport de nombres entiers le plus voisin de $\frac{1}{1{,}997}$.

La formule la plus simple qui s'accorde avec ce résultat est donc CO_2 $x = 1$ $y = 2$. Mais la formule C_2O_4 serait également compatible avec la composition centésimale. Nous avons vu que la densité du gaz carbo-

nique étant 1,52, l'application de la loi d'Avogadro nous donnait une masse moléculaire égal à 44. Or : $CO_2 = 16 \times 2 + 12 = 44$. C'est la seule formule compatible avec la composition du gaz carbonique et avec sa densité.

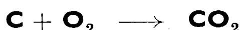
Cet exemple nous montre que la détermination de la formule exige la connaissance de la composition du corps et aussi de sa masse moléculaire. Dans le cas où sa masse est inconnue, on se contente de prendre la formule la plus simple.

¶ **Remarque :** D'autres problèmes de composition en masses, en volumes seront traités à titre d'exemples dans la suite du cours, au fur et à mesure de l'étude des composés.

■ 45. Utilisation des équations chimiques.

— Les équations chimiques traduisent quantitativement les réactions chimiques. Donnons dès maintenant quelques exemples d'utilisation qui se ramènent toujours à des calculs de proportions.

1° ***Proportions en masses :*** La combustion du carbone se formule :



$$\mathbf{C + O_2 \longrightarrow CO_2}$$

ce qui signifie que : **12** g de carbone se combinent à **32** g d'oxygène pour donner **44** g de gaz carbonique. Calculons la masse de gaz carbonique obtenue par combustion de 1 kg de carbone; soit x cette masse :

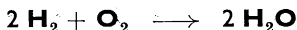
$$12 \text{ g de C} \longrightarrow 44 \text{ g } CO_2$$

$$1 \text{ kg ou } 1\,000 \text{ g} \longrightarrow x \quad —$$

$$\frac{x}{44} = \frac{1\,000}{12} \qquad x = \frac{44 \times 1\,000}{12} = 3\,667 \text{ g.}$$

2° ***Proportions en volumes :*** Lorsqu'il s'agit de gaz, on utilisera *la loi d'Avogadro-Ampère* en supposant que les volumes gazeux sont mesurés dans les conditions normales.

La synthèse de l'eau se formule :

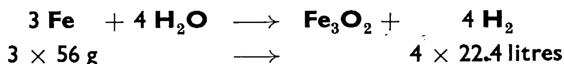


$$2\,\mathbf{H_2} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{H_2O}$$

ce qui signifie que : 2 moles d'hydrogène, soit 22,4 × 2 litres se combinent à 1 mole d'oxygène (22,4 litres) pour donner 2 moles d'eau.

Calculons le volume d'oxygène qui se combine à 2 m³ d'hydrogène. D'après les proportions en volumes indiquées ci-dessus, il faudra 1 m³ d'oxygène.

3. ***Proportions en masses et en volumes :*** Prenons la réaction de la vapeur d'eau sur le fer au rouge citée dans l'analyse de l'eau. Il se forme un oxyde de fer de formule $\mathbf{Fe_3O_4}$.



$$3\,\mathbf{Fe} + 4\,\mathbf{H_2O} \longrightarrow \mathbf{Fe_3O_2} + 4\,\mathbf{H_2}$$

$$3 \times 56 \text{ g} \longrightarrow 4 \times 22.4 \text{ litres}$$

Cherchons le volume d'hydrogène obtenu avec 100 g de fer attaqués :

$$100 \text{ g} \longrightarrow x \text{ litres.}$$

Écrivons les proportions :

$$\frac{x}{4 \times 22{,}4} = \frac{100}{3 \times 56}.$$

On trouve : $x = 53{,}3$ g.

◀ RÉSUMÉ ▶

Le but de toute notation chimique est d'attribuer aux corps des formules qui doivent être des ***images*** *de la molécule. Pour cela chaque élément est représenté par un symbole auquel on affecte un nombre proportionnel à la masse de l'atome de cet élément : c'est* ***la masse atomique.***

Un corps composé est ainsi représenté par une formule obtenue en juxtaposant les symboles des éléments constituants : un indice rappelle le nombre d'atomes qui intervient. On appelle ***masse molaire*** *du composé la somme des poids atomiques de tous les atomes constituant la molécule.*

L'atome-gramme, *la* ***molécule-gramme*** *ou* ***mole*** *sont des masses en grammes d'éléments ou de composés égaux aux masses atomiques ou moléculaires. Ils contiennent 6,02 10^{23} atomes ou molécules réels (Nombre d'* ***Avogadro****).*

La mole d'un corps gazeux occupe à 0°, sous la pression de 76 cm de mercure, un volume égal à 22,4 l.

La masse molaire d'un corps gazeux, simple ou composé est lié à la densité de ce gaz par la relation d'Avogadro :

$$\boxed{M = 29.d.}$$

★ EXERCICES ★

19. — Calculer, en utilisant le tableau des masses atomiques de la page II, les masses des composés suivants :

Oxyde de mercure	HgO
Chaux vive ou oxyde de calcium	CaO
Chaux éteinte ou hydroxyde de calcium	$Ca(OH)_2$
Acide chlorhydrique	HCl
Carbonate de sodium	Na_2CO_3
Gaz ammoniac	NH_3
Sulfate de sodium	Na_2SO_4
Sulfate d'ammonium	$(NH_4)_2SO_4$.

20. — Calculer la masse moléculaire des corps gazeux suivants connaissant leur densité.

Gaz ammoniac	$d = 0{,}586$	Chlore	$d = 2{,}45$
Gaz chlorhydrique	$d = 1{,}259$	Hydrogène	$d = 0{,}069$.

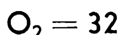
21. — Calculer la densité des gaz suivants, connaissant leur formule.

Oxygène : O_2	Hydrogène sulfuré : H_2S
Azote : N_2	Gaz carbonique : CO_2.

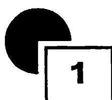
22. — Déterminer la composition centésimale de l'oxyde magnétique de fer de formule Fe_3O_4. Fe = 56 O = 16.

CHAPITRE VI

OXYGÈNE

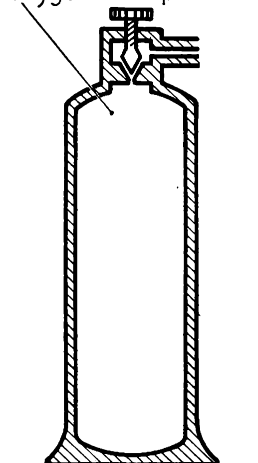


1. Propriétés physiques.
2. L'oxygène entretient les combustions.
3. Préparations.



PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'oxygène est un corps simple gazeux très répandu : nous l'avons décelé à l'état libre dans l'air (1/5 en volume). L'élément oxygène existe dans de très nombreuses combinaisons : l'eau, de nombreux minéraux comme le silex, l'argile, le calcaire....



27. Bouteille d'oxygène comprimé.

■ **46. Propriétés physiques.** — L'oxygène est un gaz incolore, inodore, sans saveur.

Sa molécule est *diatomique*, de formule O_2. Sa densité est $\frac{32}{29} = 1{,}1$; il est donc un peu plus dense que l'air.

Il est très difficile à liquéfier, le liquide, bleu, bout à — 183 °C sous la pression normale, et se congèle à — 220 °C.

On le conserve, liquide, dans des vases de *Dewar* (*fig.* 9). L'industrie le transporte dans des réservoirs ou *tanks* de grande dimension (photographie page 10).

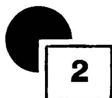
Il est peu soluble dans l'eau, ce qui en général correspond à la difficulté de liquéfaction : un litre d'eau en dissout 36 cm³. On peut donc le conserver, le transvaser sur la cuve à eau.

¶ **Remarque :** L'industrie le livre comprimé à 120 kgp/cm² dans des bouteilles d'acier. On peut l'en extraire grâce à un robinet à pointeau (*fig.* 27). C'est un moyen commode pour s'en procurer facilement. Un *détendeur* (*fig.* 28) permet de diminuer la pression à quelques centimètres d'eau avant de recueillir l'oxygène.



Cliché Air Liquide. Lacheroy.

28. Détendeur adapté sur bouteille d'oxygène comprimé.



L'OXYGÈNE ENTRETIENT LES COMBUSTIONS

■ **47. Généralités.** — L'oxygène est un des corps les plus actifs; il se combine avec presque tous les autres corps simples et avec de nombreux composés. Souvent cette combinaison se fait avec incandescence; on dit qu'il y a ***combustion vive*** et pour cette raison l'oxygène est appelé un ***comburant.*** La combustion vive peut se faire *avec flamme* : combustion du gaz d'éclairage, du bois, du soufre : il en est ainsi lorsque le combustible est *gazeux ou produit des corps gazeux combustibles.* Mais il y a incandescence *sans flamme* si le combustible reste solide.

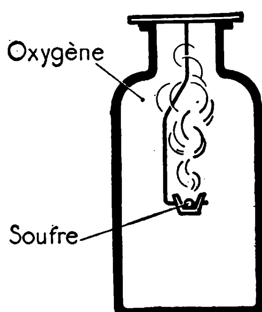
La combinaison du fer avec l'oxygène se produit dès la température ordinaire : le fer se rouille. L'oxydation s'est faite sans incandescence : on dit qu'il y a eu *combustion lente* ou *oxydation lente.*

Il n'y a cependant pas de différence essentielle entre les deux phénomènes : *la réaction est toujours une oxydation.*

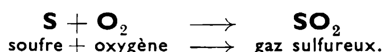
48. Deux corps simples très différents : le soufre et le sodium. — Voici un échantillon de *soufre*. C'est un solide jaune, mat, cassant. Il se brise lorsqu'on le chauffe légèrement, ce qui indique qu'il est mauvais conducteur de la chaleur. Il ne conduit pas le courant électrique : c'est un isolant remarquable. Il ne s'altère pas à l'air.

Prenons un morceau de *sodium* conservé dans l'huile de naphte. Il est facile de le couper : le sodium est mou mais n'est pas cassant. La coupure est brillante comme l'acier poli, mais elle se ternit rapidement. Le sodium est conducteur du courant électrique.

• ***Expérience.*** — Chauffons un morceau de soufre dans un têt en terre (*fig. 29*) : il fond puis s'enflamme. Il brûle à l'air avec une flamme bleue; il se produit un gaz suffocant qui provoque la toux, appelé *gaz sulfureux*. Introduit enflammé dans un flacon d'oxygène pur, le soufre brûle avec plus d'éclat.



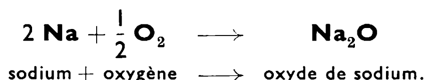
29. Combustion du soufre dans l'oxygène.



$$\mathbf{S} + \mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{SO_2}$$
soufre + oxygène ⟶ gaz sulfureux.

Après combustion, versons de l'eau dans le flacon et agitons : le gaz sulfureux se dissout.

Reprenons la même expérience avec le sodium; il semble y avoir analogie complète : fusion, inflammation. La flamme est jaune et laisse échapper des fumées blanches; la combustion est beaucoup plus vive dans le flacon d'oxygène pur. Après combustion, agitons avec de l'eau : les fumées blanches disparaissent, semblant se dissoudre. Le sodium, Na, s'est combiné à l'oxygène :



$$2\,\mathbf{Na} + \frac{1}{2}\mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{Na_2O}$$
sodium + oxygène ⟶ oxyde de sodium.

Cet oxyde ne s'est pas seulement dissous : il s'est combiné à l'eau pour donner un hydroxyde de sodium ou soude :



$$\mathbf{Na_2O} + \mathbf{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathbf{NaOH}.$$
oxyde de sodium + eau ⟶ soude.

Pour comparer les deux solutions obtenues, nous étudierons leur comportement vis-à-vis d'une substance colorée naturelle, la *teinture de tournesol*, ou ***tournesol.*** On l'obtient par fermentation de certains lichens; sa teinte naturelle dans l'eau pure est *bleu violet*.

Ajoutons un peu de solution de gaz sulfureux au tournesol; il *rougit immédiatement*. Dans un autre verre ajoutons un peu de solution de soude : le tournesol devient nettement *bleu*. Ajoutons beaucoup de soude au tournesol rougi par le gaz sulfureux : il vire au bleu. De même un excès de solution de gaz sulfureux ajouté au tournesol bleui par la soude provoque le virage au rouge.

Le tournesol, substance qui change de couleur, est un ***indicateur coloré.*** Nous conviendrons de considérer *le virage au rouge du tour-*

nesol comme un ***caractère acide*** et *le virage au bleu comme un* ***caractère basique.*** Ainsi la solution de gaz sulfureux est acide; la solution de soude est basique. Ce sont deux solutions antagonistes.

Il existe d'autres indicateurs colorés. Citons l'***hélianthine*** ou *méthylorange;* jaune dans l'eau pure, elle reste *jaune* avec la soude, mais vire au *rose* avec la solution de gaz sulfureux. La ***phtaléine du phénol*** ou *phtaléine* est peu soluble dans l'eau; sa solution est *incolore* dans l'eau pure et dans la solution de gaz sulfureux. Elle vire au *rouge violet* avec la soude.

Résumons : le sodium donne avec l'oxygène un oxyde qui se combine à l'eau pour former un hydroxyde, la soude, appelée une base. Nous dirons que *le sodium est un* ***métal.*** Le soufre se combine à l'oxygène : la solution de gaz sulfureux dans l'eau est un acide. Nous dirons que le *soufre est un* ***élément non métallique*** ou anciennement ***métalloïde.***

Nous trouvons ainsi une distinction précise fondée sur les propriétés chimiques.

■ **49. Métaux et éléments non métalliques.** — Suivant le comportement de leurs oxydes, les corps simples sont classés en deux catégories : les métaux et les éléments non métalliques ou métalloïdes.

▶ ***Définitions.*** *Un* ***métal*** *est un corps simple dont un oxyde au moins est basique.*

Un élément non métallique est un corps simple qui ne donne pas d'oxyde basique.

Un oxyde acide est appelé ***anhydride*** *: il se combine à l'eau pour donner un acide.*

Le *calcium*, le *magnésium*, le *zinc*, le *fer*, le *cuivre* sont des métaux.

Le *phosphore*, le *carbone*, l'*azote*, le *chlore* sont des métalloïdes.

L'*hydrogène*, qui brûle dans l'air ou dans l'oxygène sans donner d'oxyde basique ou acide, se classe à part; ce n'est ni un métal, ni un métalloïde.

¶ **Remarque :** 1° L'action des oxydes sur le tournesol ou les autres indicateurs colorés est impossible si l'oxyde ne se combine pas à l'eau et est insoluble dans l'eau. Nous trouverons plus loin d'autres caractères acides ou basiques.

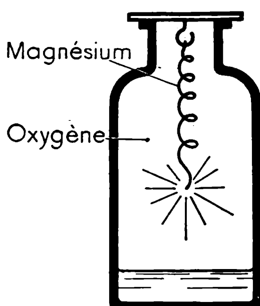
2° Il existe des acides qui ne proviennent pas d'oxydes : tel l'acide chlorhydrique HCl, combinaison du chlore et de l'hydrogène.

■ **50. Réactions de l'oxygène avec les métaux.** — L'oxygène attaque tous les métaux sauf l'argent, l'or, le platine appelés métaux précieux.

Certains métaux brûlent dans l'oxygène : en dehors du sodium, citons le ***calcium*** **Ca** qui donne l'oxyde **CaO** ou chaux vive. L'hydroxyde $\mathbf{Ca(OH)_2}$ est une base; c'est la chaux éteinte.

Le ***magnésium*** brûle en émettant une lumière éblouissante (*fig. 30*); on recueille une poudre blanche, la *magnésie* **MgO** qui se combine à l'eau pour donner l'hydroxyde $\mathbf{Mg(OH)_2}$.

L'***aluminium*** ne brûle pas car il se recouvre d'une couche d'*alumine* qui empêche l'attaque; on peut cependant enflammer la

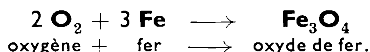


30. Combustion du magnésium dans l'oxygène.

poudre d'aluminium dans la flamme d'un bec Bunsen. On obtient l'alumine $\mathbf{Al_2O_3}$ insoluble dans l'eau.

Les métaux précédents se ternissent à l'air, à la température ordinaire, par oxydation lente, en donnant les mêmes oxydes.

Le ***fer*** peut brûler dans l'oxygène : il suffit de plonger dans un flacon d'oxygène un fil de fer fin à l'extrémité duquel on a enflammé un morceau d'amadou. Le fer brûle avec incandescence en projetant des parcelles d'*oxyde magnétique* $\mathbf{Fe_3O_4}$. On évite de briser le flacon en y versant de l'eau avant la combustion



$$2\,O_2 + 3\,Fe \longrightarrow Fe_3O_4$$

oxygène + fer ⟶ oxyde de fer.

Mais le fer se rouille à l'air par oxydation lente : on obtient un autre oxyde, appelé *oxyde ferrique* $\mathbf{Fe_2O_3}$. Tous deux sont insolubles dans l'eau; le second possède cependant des caractères basiques.

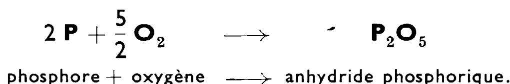
Le ***zinc*** brûle lorsqu'il est à l'état de vapeur : on obtient l'oxyde appelé blanc de zinc **ZnO**.

Le ***cuivre*** ne brûle pas mais noircit lorsqu'on le chauffe : il s'est formé une couche d'oxyde noir, **CuO**.

Rappelons l'oxydation du ***mercure*** (expérience de Lavoisier) : on obtient l'oxyde **HgO** en chauffant fortement le mercure.

■ **51. Action de l'oxygène sur les éléments non métalliques. —** L'oxygène se combine directement à presque tous les éléments non métalliques. Nous avons déjà étudié son action sur le soufre. Citons quelques réactions avec le phosphore, le carbone, l'azote.

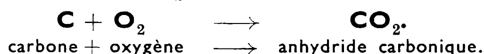
Un morceau de ***phosphore blanc*** placé dans un têt en terre puis touché avec un agitateur chauffé vers 60°, s'enflamme et brûle avec une flamme éblouissante. Des fumées d'anhydride phosphorique emplissent le flacon. Dissoutes dans l'eau, elles donnent de l'acide phosphorique.



$$2\,P + \frac{5}{2}\,O_2 \longrightarrow P_2O_5$$

phosphore + oxygène ⟶ anhydride phosphorique.

Un bâton de fusain, ***carbone*** presque pur, chauffé au rouge, et plongé dans un flacon d'oxygène brûle vivement, sans flamme. Il se forme de l'anhydride carbonique $\mathbf{CO_2}$.



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2.$$

carbone + oxygène ⟶ anhydride carbonique.

La solution d'anhydride carbonique dans l'eau est acide.

L'***azote*** se combine difficilement à l'oxygène : la réaction ne se produit que vers 2 000°, dans l'arc électrique. Il se forme de l'oxyde

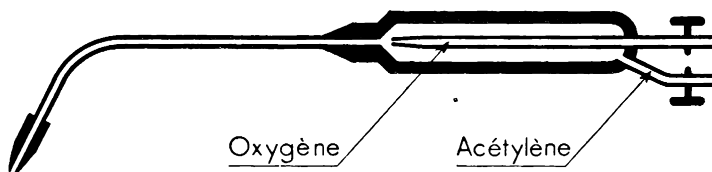
azotique NO qui en se refroidissant donne avec l'oxygène un gaz rouge, le peroxyde d'azote NO_2 (vapeurs rutilantes).

Signalons que le ***chlore*** ne s'unit pas directement à l'oxygène; on connaît cependant des oxydes de chlore qui sont des anhydrides d'acides.

■ **52. Combustion des corps composés.** — De nombreux composés sont combustibles. On utilise leur combustion pour le chauffage, l'éclairage, la production de travail dans les moteurs. Nous rappellerons la combustion de la ***houille*** : la houille n'est pas du carbone pur, mais un mélange de carbone et de carbures d'hydrogènes (composés organiques résultant de l'union du carbone et de l'hydrogène). La houille, en brûlant donne essentiellement du *gaz carbonique* $\mathbf{CO_2}$ et de l'eau $\mathbf{H_2O}$; mais, si elle contient des dérivés du soufre, il se forme aussi du gaz sulfureux.

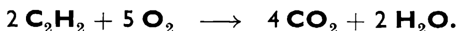
Les ***pétroles,*** mélanges de carbure d'hydrogène, donnent eux aussi, en brûlant, du gaz carbonique et de l'oxygène.

L'***acétylène,*** gaz dont l'odeur est fortement alliacée (odeur de l'ail), permet d'obtenir, par combustion dans le chalumeau *oxyacétylénique* des températures allant jusqu'à 2 500 °C. La *figure 31* représente le schéma d'un chalumeau oxyacétylénique utilisé pour la soudure autogène. D'autres chalumeaux oxycoupeurs sont utilisés pour le découpage des plaques d'acier. L'acétylène a pour formule C_2H_2; sa



31. Chalumeau oxyacétylénique.

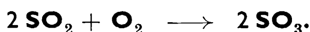
combustion complète donne du gaz carbonique et de l'eau. L'équation chimique de la réaction est :



$$2\,\mathbf{C_2H_2} + 5\,\mathbf{O_2} \longrightarrow 4\,\mathbf{CO_2} + 2\,\mathbf{H_2O}.$$

Toutes ces combustions ont été utilisées pour l'éclairage, avant l'utilisation des lampes à incandescence : chandelles, bougies, lampes à huile, lampes à pétrole, éclairage au gaz, à l'acétylène, etc...

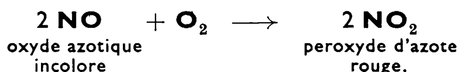
■ **53. Oxydation des composés.** — Mélangeons du gaz sulfureux et de l'oxygène à la température ordinaire : aucune réaction ne se produit. Introduisons dans le mélange de la mousse de platine chauffée (platine spongieux) : nous voyons apparaître des fumées blanches d'un composé nouveau, l'anhydride sulfurique $\mathbf{SO_3}$:



$$2\,\mathbf{SO_2} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{SO_3}.$$

L'oxygène s'est fixé sur le gaz sulfureux : nous dirons qu'il y a eu ***oxydation*** du gaz sulfureux en anhydride sulfurique. La mousse de platine, qui a favorisé cette réaction, est appelée un ***catalyseur*** de cette réaction (*voir* § 57).

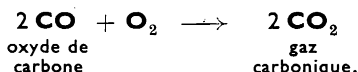
D'autres composés se comportent de façon analogue. L'oxyde azotique **NO** est un gaz incolore : si, dans une éprouvette contenant ce gaz, on envoie une bulle d'oxygène, on voit apparaître des vapeurs rousses (vapeurs rutilantes) : il s'est formé du peroxyde d'azote NO_2



$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

oxyde azotique incolore — peroxyde d'azote rouge.

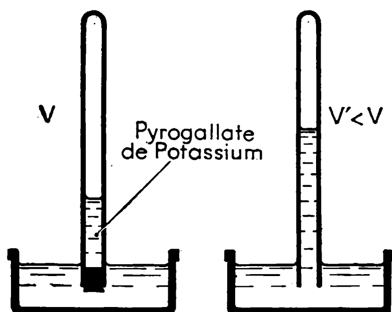
L'oxyde de carbone **CO** brûle avec une flamme bleue, en donnant du gaz carbonique :



$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$

oxyde de carbone — gaz carbonique.

▶ ***Définition*** : *On appelle oxydation la fixation d'oxygène sur un corps simple ou composé.*



32. Dosage volumétrique de l'oxygène par le pyrogallate de potassium.

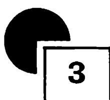
Après agitation, il reste un volume de gaz V' < V. La différence V — V' représente le volume d'oxygène.

■ **54. Caractères analytiques.** — On désigne sous ce nom des réactions spécifiques d'un corps pur, permettant de l'identifier dans un mélange.

L'oxygène rallume une allumette ne présentant plus qu'un point incandescent; mais cette propriété ne se manifeste que lorsqu'il est à peu près pur.

Dans un mélange, on absorbe l'oxygène soit par le phosphore à froid, soit par le *pyrogallate de potassium*. La diminution de volume du mélange donne le volume d'oxygène (*fig.* 32).

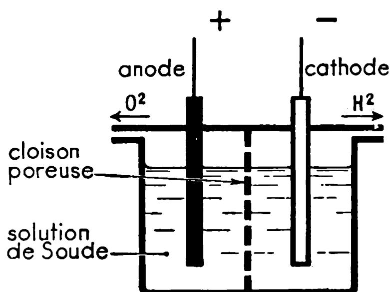
■ **55. La respiration, oxydation lente.** — Lorsque nous respirons, nous absorbons de l'oxygène et de l'azote : l'oxygène est conduit aux tissus par l'hémoglobine du sang qui l'a absorbé; il y produit des oxydations. L'hémoglobine se charge alors du gaz carbonique résultant de cette oxydation, le ramène aux poumons où il est expiré. On vérifie en effet facilement que l'air expiré trouble l'eau de chaux en donnant du carbonate de calcium. Tous les êtres vivants respirent en absorbant de l'oxygène et en rejetant de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Ces phénomènes de combustion sont indispensables à la vie.



PRÉPARATIONS

■ **56. Préparations industrielles.** — L'industrie prépare de très grandes quantités d'oxygène utilisé dans le chalumeau oxyacétylénique et en sidérurgie. La transformation de la fonte, riche en carbone, en acier, se fait actuellement en insufflant de l'oxygène, au lieu d'air, dans la fonte en fusion. Aussi de nouvelles usines d'air liquide se montent-elles dans les régions de grand développement sidérurgique.

On extrait l'oxygène de l'***air*** et, accessoirement, de l'***eau***.



33. Électrolyse d'une solution de soude.

1° ***Distillation de l'air liquide.*** — L'air privé de vapeur d'eau et de gaz carbonique est liquéfié par compression et détente (Voir *Cours de Physique*). Le liquide obtenu est distillé dans des appareils spéciaux assez complexes qui séparent l'oxygène, l'azote, les gaz rares.

2° ***Électrolyse de l'eau.*** — L'électrolyse d'une solution de soude à 20 % est réalisée surtout en vue de la préparation de l'hydrogène qui se dégage à la cathode, mais on recueille de l'oxygène à l'anode. Le bain électrolytique est séparé en deux compartiments par un diaphragme poreux, en amiante (*fig. 33*).



34. Le chlorate de potassium fortement chauffé se décompose : il se dégage de l'oxygène.

■ **57. Préparations de laboratoire.** — Un laboratoire qui utilise beaucoup d'oxygène ne le prépare pas : il possède un tube d'oxygène comprimé industriel, ce qui est plus économique.

Citons cependant deux procédés faciles à mettre en œuvre :

1° ***Décomposition du chlorate de potassium.*** — C'est un solide blanc cristallisé riche en oxygène. Sa formule est $KClO_3$. Chauffé fortement dans un tube à essais (*fig. 34*) il fond, puis des bulles gazeuses se dégagent qui rallument une allumette ne présentant plus qu'un point incandes-

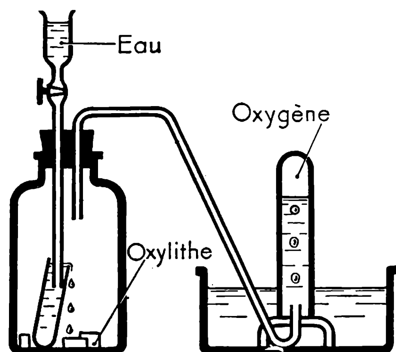
cent : c'est de l'oxygène. Il s'est produit la décomposition suivante :



$$2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2 \nearrow$$

chlorate de potassium ⟶ chlorure de potassium + oxygène.

Mélangeons du chlorate de potassium avec du bioxyde de manganèse (MnO_2) et chauffons : le dégagement d'oxygène se produit bien plus rapidement, vers 250° au lieu de 400°. Cependant le bioxyde de manganèse reste inaltéré; sa présence a simplement abaissé la température de décomposition du chlorate, et facilité la réaction. Le bioxyde de manganèse a joué le rôle de ***catalyseur.***



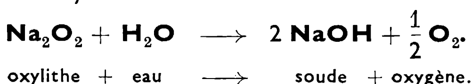
35. Préparation de l'oxygène à partir de l'oxylithe.

▶ ***Définition.*** *Un catalyseur est une substance qui facilite l'évolution d'une réaction sans subir d'altération : il se retrouve intact à la fin de la réaction.*

Des catalyseurs sont employés dans de nombreuses réactions industrielles.

2° ***Préparation à partir de l'oxylithe.*** — L'oxylithe est un solide blanc jaunâtre préparé industriellement et conservé dans des boîte en fer hermétiques. Il contient du bioxyde de sodium Na_2O_2 et des traces de sulfate de cuivre, catalyseur de décomposition.

L'eau détruit l'oxylithe à froid :



$$Na_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + \frac{1}{2}O_2.$$

oxylithe + eau ⟶ soude + oxygène.

On utilise un flacon à col droit, un tube à entonnoir (*fig. 35*).

◀ *RÉSUMÉ* ▶

L'oxygène *est un gaz* ***incolore, inodore, insipide;*** *difficilement liquéfiable, il est peu soluble dans l'eau.*

L'oxygène se combine avec presque tous les corps simples et avec de nombreux composés. Il y a combustion vive si l'oxydation s'accompagne d'incandescence; dans le cas contraire, il y a oxydation lente.

Les oxydes obtenus avec les corps simples permettent de classer ces corps simples en ***métaux*** *et* ***métalloïdes.***

Un métal donne un oxyde à caractère basique, bleuissant le tournesol, s'il est soluble dans l'eau.

Un métalloïde ne donne jamais d'oxyde basique mais un anhydride d'acide.
Le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le zinc, le cuivre sont des métaux.
Le soufre, le phosphore, le carbone, l'azote, le chlore sont des métalloïdes.

La fixation d'oxygène sur un corps s'appelle une ***oxydation.***
L'oxygène rallume une allumette ne présentant plus qu'un point incandescent. Il est absorbé par le pyrogallate de potassium.

Industriellement l'oxygène s'obtient par distillation de l'air liquide ou par électrolyse d'une solution de soude. On le prépare au laboratoire soit en chauffant un mélange de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse (catalyseur), soit en décomposant l'oxylithe par l'eau.

★ EXERCICES ★

23. — Formuler la réaction de l'hydrogène sur l'oxygène. Comparer les volumes mis en jeu et en déduire le volume d'air qu'il faut mélanger à 20 cm^3 d'hydrogène pour obtenir un mélange détonant au maximum.

24. — Quelle masse de phosphore faut-il faire brûler dans 2 l d'air pour enlever l'oxygène? Quel poids d'anhydride phosphorique obtient-on? P = 31, O = 16.

25. — Un chauffage central consomme 30 kg de charbon par jour; le charbon renferme 85 % de carbone. Calculer la masse et le volume de gaz carbonique rejeté journellement dans l'atmosphère. C = 12, O = 16.

26. — On décompose complètement par la chaleur 61,25 g de chlorate de potassium. Calculer la masse d'oxygène recueilli, son volume dans les conditions normales, la masse du résidu de chlorure de potassium. Cl = 35,5, O = 16, K = 39.

27. — Quelle masse d'oxylithe faut-il décomposer par l'eau pour préparer 8,4 l d'oxygène? O = 16, Na = 23.

28. — On a obtenu, par combustion du soufre, 5 l de gaz sulfureux (volume mesuré dans les conditions normales) : quelle masse de soufre a-t-on brûlé?

29. — Indiquer comment on peut obtenir de l'acide sulfurique H_2SO_4, à partir du soufre, de l'oxygène et de l'eau. Quelle masse d'acide sulfurique peut-on fabriquer à partir de 100 kg de soufre.

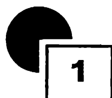
30. — Une tonne de fonte contient 40 kg de carbone. On veut réduire cette teneur à 10 kg en brûlant une partie du carbone par de l'oxygène pur. Combien faut-il utiliser d'oxygène (en masse et en volume)?

31. — Un kilogramme de fer, abandonné à l'air, s'est complètement rouillé; quelle masse d'oxygène le fer a-t-il pris à l'air?

CHAPITRE VII

HYDROGÈNE $H_2 = 2{,}016$

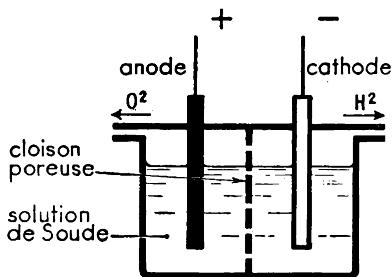
1. État naturel. Préparations.
2. L'hydrogène est le moins dense de tous les gaz.
3. L'hydrogène est un réducteur.



ÉTAT NATUREL — PRÉPARATIONS

■ **58. Etat naturel.** — Le corps simple hydrogène H_2 est rare à l'état libre, mais l'élément hydrogène H existe dans de nombreuses combinaisons naturelles. Nous l'avons rencontré dans l'eau. On le trouve combiné au carbone dans de nombreuses substances organiques (provenant des êtres vivants). Citons le *méthane*, gaz qui s'échappe du sol des régions pétrolifères.

L'industrie extrait l'hydrogène de l'eau soit par électrolyse, soit en enlevant l'oxygène par un corps avide de cet élément, un *réducteur*, comme le carbone ou le fer. On le prépare aussi à partir du méthane.

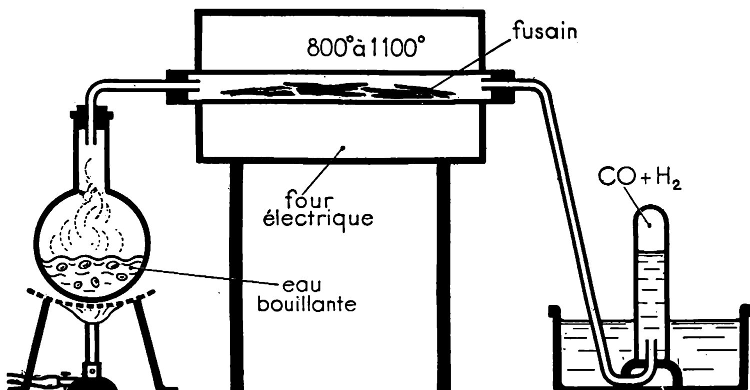


36. Préparation de l'hydrogène par électrolyse de l'eau.

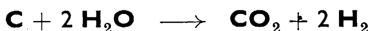
■ **59. Electrolyse de l'eau.** — On électrolyse une solution de soude à 20 % avec électrodes de fer. L'hydrogène se dégage à la cathode, l'oxygène à l'anode. Les deux compartiments cathodique et anodique sont séparés par un diaphragme poreux pour éviter le mélange des deux gaz (*fig. 36*). On obtient ainsi de l'hydrogène très pur, mais son prix de revient est élevé sauf dans les pays disposant de houille blanche et produisant l'énergie électrique à bon marché.

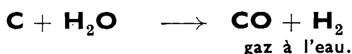
■ **60. Réduction de l'eau par le carbone.** — *Réduire un composé, c'est lui enlever son oxygène, au moyen d'un corps ayant une grande affinité chimique pour cet oxygène et appelé réducteur.*

Plaçons des morceaux de fusain dans un tube de porcelaine; chauffons au rouge vif (800° à 1 100°) et faisons passer un courant de vapeur d'eau (*fig. 37*). Suivant la température, on recueille un mélange renfermant de l'hydrogène et des proportions variables de gaz carbonique CO_2 et d'oxyde de carbone **CO**. Ce mélange est appelé gaz à l'eau.



37. Réduction de la vapeur d'eau par le carbone.





$$C + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2$$

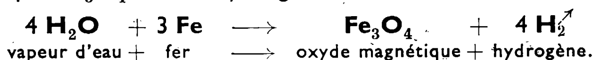
$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

gaz à l'eau.

L'expérience précédente donne le schéma de l'opération industrielle.

Dans les deux cas on en extrait l'hydrogène, soit par liquéfaction partielle (l'hydrogène seul reste gazeux), soit par une méthode chimique plus complexe.

■ **61. Réduction de la vapeur d'eau par le fer.** — La vapeur d'eau est décomposée par le fer au rouge (450 à 700°); il se forme de l'oxyde magnétique Fe_3O_4 et de l'hydrogène :



$$4\,H_2O + 3\,Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2\nearrow$$

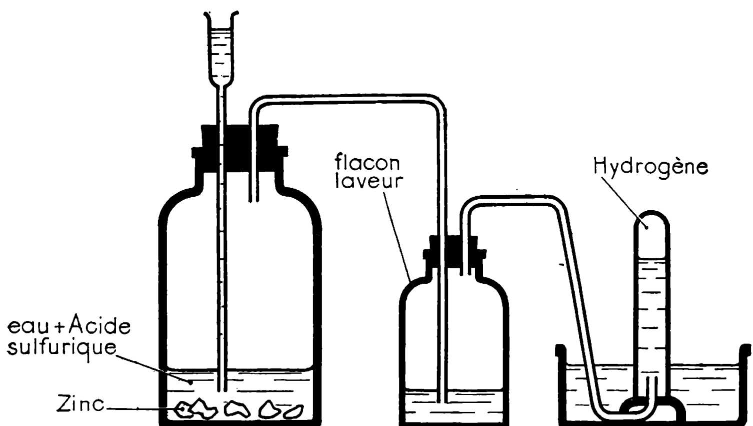
vapeur d'eau + fer ⟶ oxyde magnétique + hydrogène.

¶ **Remarque :** Ce procédé n'est plus utilisé actuellement dans l'industrie, mais il est bon de connaître la réaction qu'il met en jeu (*voir chapitre suivant*).

■ **62. Extraction de l'hydrogène à partir du méthane.** — Le méthane naturel (gaz de Lacq, de Saint-Marcet) est, après épuration, traité par la vapeur d'eau. On obtient des mélanges d'hydrogène, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, d'où on extrait l'hydrogène.

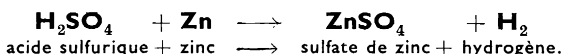
■ **63. Préparations de laboratoire.** — Citons deux méthodes : action de l'*acide sulfurique* sur le *zinc* et décomposition de l'*hydrolithe* par l'eau.

1° ***Action de l'acide sulfurique sur le zinc.*** — Dans un tube à essais, plaçons quelques morceaux de zinc, de l'eau et versons de



38. Préparation de l'hydrogène au laboratoire.

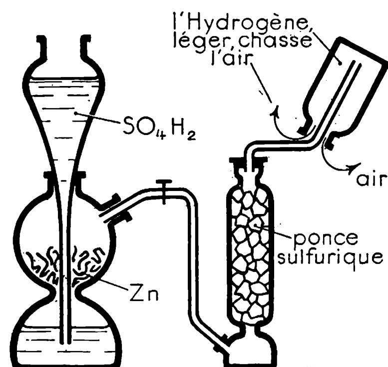
l'acide sulfurique. Un gaz se dégage que l'on peut *enflammer à l'extrémité* du tube : c'est de l'*hydrogène*.



$$\mathbf{H_2SO_4} + \mathbf{Zn} \longrightarrow \mathbf{ZnSO_4} + \mathbf{H_2}$$

acide sulfurique + zinc ⟶ sulfate de zinc + hydrogène.

On utilise en fait deux appareils : un flacon à col droit (*fig. 38*) ou un appareil continu de *Kipp* (*fig. 39*). Le gaz est desséché en passant dans une colonne remplie de ponce sulfurique (pierre ponce imbibée d'acide sulfurique qui retient la vapeur d'eau); on peut le recueillir par déplacement d'air car il est très léger. Si on n'a pas besoin d'hydrogène sec, on le recueille directement sur la cuve à eau.



39. Appareil de Kipp.

¶ **Remarque :** On peut remplacer le zinc par le fer ou l'aluminium, l'acide sulfurique étendu par l'acide chlorhydrique, mais le premier procédé est le plus utilisé.

2° ***Décomposition de l'hydrolithe par l'eau.*** — L'*hydrolithe* est un produit commer-

cial de formule CaH_2; c'est un *hydrure de calcium*. L'eau la décompose à froid :

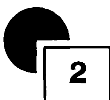


$$CaH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2\nearrow$$

hydrolithe + eau ⟶ hydroxyde de calcium + hydrogène.
ou chaux éteinte.

On utilise le même appareil que pour la décomposition de l'oxylithe.

Ce procédé a été utilisé par la préparation de l'hydrogène destiné au gonflement des ballons, notamment pendant la guerre.



L'HYDROGÈNE EST LE MOINS DENSE DE TOUS LES GAZ

■ **64. Constantes physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, sans saveur. Il est très difficilement liquéfiable : le liquide bout à — 253 °C sous la pression atmosphérique normale et se solidifie à — 257 °C.

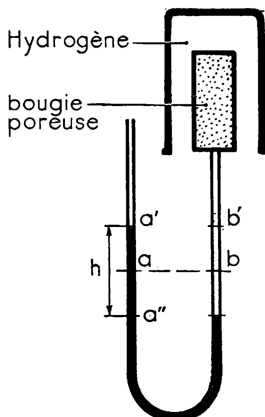
Il est peu soluble dans l'eau : 19 cm³ par litre d'eau.

■ **65. Légèreté.** — La molécule d'hydrogène est diatomique de formule H_2; sa masse moléculaire est 2,016 et sa densité est $d \# \frac{2}{29}$. Il est donc 14,5 fois moins dense que l'air. Ceci permet de le recueillir par déplacement d'air (*fig. 39*), de le transvaser d'une éprouvette dans une autre sans utiliser une cuve à eau. On peut encore montrer cette légèreté en gonflant des bulles de savon qui s'élèvent dans l'air.

Cette propriété le fait utiliser dans le gonflement des ballons.

■ **66. Effusion.** — On appelle ainsi la propriété qu'ont les gaz de traverser les parois poreuses. Ils les traversent d'autant plus rapidement qu'ils sont moins denses.

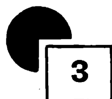
• ***Expérience.*** — Prenons une bougie de porcelaine poreuse reliée par sa partie inférieure à un tube formant manomètre (*fig. 40*). Coiffons la bougie avec une éprouvette remplie d'hydrogène. Le niveau du liquide monte rapidement de *a* en *a'*, indiquant une surpression à l'intérieur de la bougie poreuse : l'hydrogène y est rentré plus vite que l'air n'en est sorti.



40. Effusion de l'hydrogène.

Retirons l'éprouvette : le niveau monte de *b* en *b'*, et baisse de *a* en *a''* : il y a dépression due au fait que l'hydrogène est sorti plus rapidement que l'air n'est rentré.

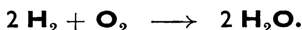
L'hydrogène traverse les métaux chauffés vers 500° : fer, platine, par suite d'une dissolution du gaz dans le métal. Cette propriété peut servir à isoler l'hydrogène d'un mélange d'autres gaz et à mesurer ainsi sa pression partielle.



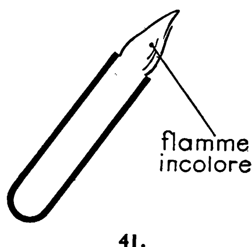
L'HYDROGÈNE EST UN RÉDUCTEUR

L'hydrogène est un corps très actif; il se combine à l'oxygène, au chlore et, plus difficilement, à l'azote. C'est un ***réducteur.***

■ **67. Action sur l'oxygène.** — Nous avons déjà réalisé la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène dans l'eudiomètre.



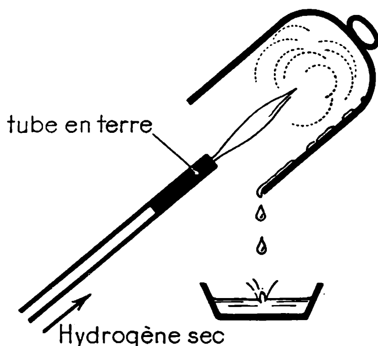
$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O.$$



41.

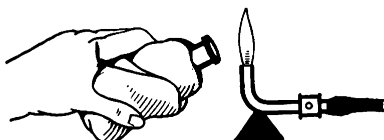
Mais on peut obtenir cette combinaison de nombreuses façons.

1° ***Combustion.*** — Une éprouvette remplie d'hydrogène est présentée à la flamme (*fig. 41*) : l'hydrogène brûle sans détonation; sa flamme est à peine bleutée, presque incolore. La combustion continue peut être réalisée à l'extrémité d'un tube en terre cuite adapté à un appareil à hydrogène bien purgé d'air. De la vapeur d'eau se déposera sur une cloche froide placée au-dessus de la flamme : on réalise ainsi une synthèse de l'eau (*Expérience* de ***Cavendish,*** *fig. 42*). La chaleur dégagée, dans cette combustion est utilisée dans le chalumeau oxhydrique, permettant d'atteindre 1 800°. Ce chalumeau est remplacé maintenant par le chalumeau oxyacétylénique, qui permet d'obtenir des températures plus élevées.

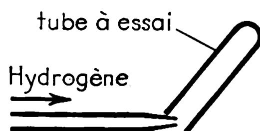


42. Expérience de Cavendish.

2° ***Mélange détonant.*** — Dans un flacon de 150 à 200 cm³, mélangeons de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions de la formule (2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène). Entourons le flacon d'un chiffon épais et approchons de la flamme (*fig. 43*); *une violente explosion* se produit. La combustion a été instantanée. Une forte explosion se produirait aussi avec un mélange d'air et d'hydrogène. *Il faut donc éviter d'allumer l'hydrogène à l'extrémité d'un appareil*



43. Inflammation d'un mélange détonant.

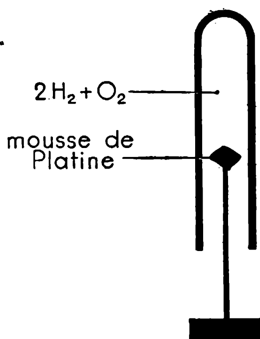


44.

avant de s'être assuré qu'il n'y a plus d'air ou d'oxygène. Pour cela, on recueille le gaz qui se dégage par déplacement dans un tube à essais (*fig. 44*) et on essaie de l'enflammer. S'il n'y a plus qu'une très légère explosion, l'appareil est purgé d'air.

¶ **Remarque** : Le mélange est encore explosif pour des proportions nettement différentes des proportions théoriques.

3° ***Emploi d'un catalyseur.*** — Prenons un peu de mousse de platine (platine spongieux) fixée à un support (*fig. 45*). Coiffons-la avec une éprouvette renfermant le mélange tonnant desséché (2 vol. H_2 pour 1 vol. O_2). De la buée se dépose sur les parois de l'éprouvette, indiquant un début de réaction. La mousse de platine est un catalyseur de cette réaction. La mousse de platine rougit par suite de la chaleur dégagée au cours de la combinaison et une violente explosion se produit. On utilise quelquefois de la mousse de platine dans les allume-gaz automatiques.

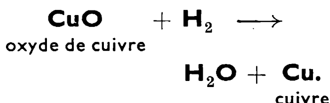


45. Catalyse par la mousse de platine.

■ **68. Propriétés réductrices.** — *L'hydrogène est un* *réducteur;* il enlève l'oxygène à de nombreuses substances, en particulier à beaucoup d'oxydes métalliques : il y a formation d'eau et libération du métal.

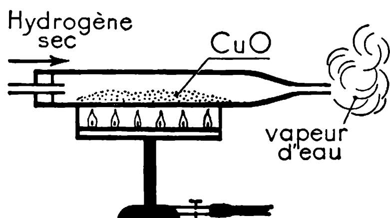
L'***oxyde de cuivre*** est une poudre noire qui se forme en chauffant du cuivre à l'air ou dans l'oxygène. Sa formule est **CuO.** Plaçons un peu de cette poudre dans un tube en verre effilé à une extrémité et relié par l'autre extrémité à un appareil à hydrogène sec. L'appareil étant purgé d'air, enflammons l'hydrogène à l'extrémité effilée, et chauffons le tube (*fig. 46*). Au bout de peu de temps la flamme se raccourcit puis s'éteint, laissant place à un jet de vapeur d'eau qui se condense

en un brouillard très visible. Lorsque la vapeur ne se dégage plus, éteignons et observons le tube : il est rempli d'une poudre rouge, et souvent cuivré. Il s'est donc produit la réaction de réduction :



$$\mathbf{CuO} + \mathbf{H_2} \longrightarrow \mathbf{H_2O} + \mathbf{Cu}.$$

oxyde de cuivre … cuivre

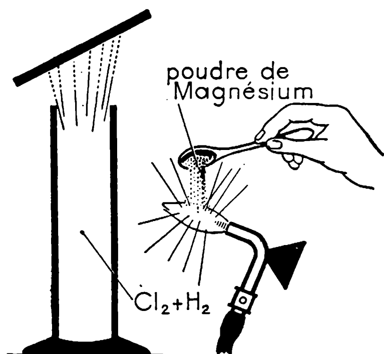


46. Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

L'hydrogène a ***réduit*** l'oxyde de cuivre.

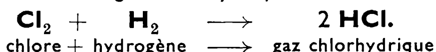
La même expérience peut être faite avec l'oxyde de fer $\mathbf{Fe_2O_3}$: on obtient du fer pulvérulent, noirâtre, ou fer pyrophorique, qui s'enflamme spontanément à l'air quand on l'y laisse tomber. Les oxydes de plomb, de nickel, même de zinc à 1 200° peuvent être réduits.

Cependant certains oxydes comme la chaux **CaO**, la magnésie **MgO**, l'alumine $\mathbf{Al_2O_3}$ ne sont pas réduits par l'hydrogène. Ce sont au contraire les métaux correspondants : calcium, magnésium, aluminium qui réduisent l'eau; ils sont *plus réducteurs* que l'hydrogène.



47. Combinaison du chlore et de l'hydrogène à la lumière du magnésium.

■ **69. Action sur le chlore.** — Le chlore est un gaz jaune verdâtre extrait du chlorure de sodium **NaCl** ou sel marin. Mélangeons dans l'obscurité 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène, et exposons le mélange à la lumière diffuse : des fumées décèlent une réaction. Approchons une flamme : une violente explosion se produit : la couleur verte du chlore a disparu. Il s'est produit du *gaz chlorhydrique* :

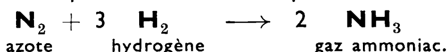


$$\mathbf{Cl_2} + \mathbf{H_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{HCl}.$$

chlore + hydrogène ⟶ gaz chlorhydrique

L'explosion se déclenche seule à la lumière solaire vive ou avec la lumière du magnésium (on prend de la poudre et non un ruban, que l'on fait tomber dans la flamme d'un bunsen) (*fig. 47*).

■ **70. Action sur l'azote.** — Vers 500°, l'azote se combine à l'hydrogène; la réaction est lente. Il se forme du *gaz ammoniac*, de formule $\mathbf{NH_3}$; c'est un corps industriel fort important.



$$\mathbf{N_2} + 3\,\mathbf{H_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{NH_3}$$

azote hydrogène gaz ammoniac.

■ **71. Hydrogénation du carbone.** — La combinaison directe du carbone et de l'hydrogène est difficile. Dans l'arc électrique (2 000 °C), on obtient un peu d'acétylène C_2H_2. Mais l'hydrogénation de la houille ou de l'oxyde de carbone conduit à des synthèses industrielles importantes : synthèse des pétroles, des matières plastiques, des graisses, etc.

■ **72. Caractères analytiques.** — C'est un gaz incolore dont la combustion donne uniquement de l'eau.

◇ On peut le doser de deux façons : en volume et en masse. Pour effectuer un dosage volumétrique, on introduit dans un eudiomètre le mélange contenant comme seul gaz combustible de l'hydrogène, et on ajoute un excès d'oxygène. Après avoir fait éclater une étincelle on mesure la diminution de volume. Elle est égale à la somme des volumes d'oxygène et d'hydrogène combinés donc, d'après la réaction : $2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$, elle vaut 1,5 fois le volume d'hydrogène à doser.

Le dosage pondéral utilise la réduction de l'oxyde de cuivre. Le mélange gazeux passe sur cet oxyde chauffé : l'hydrogène donne de l'eau qui est absorbée par des tubes desséchants dont l'augmentation de masse donne la masse d'eau formée, d'où la masse d'hydrogène (1/9 de la masse d'eau).

Les substances desséchantes les plus utilisées sont le chlorure de calcium $CaCl_2$ ou l'anhydride phosphorique P_2O_5.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

L'hydrogène *s'extrait industriellement de l'eau par électrolyse ou par réduction au moyen de charbon ou de fer.*

Au laboratoire, on le prépare par action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc ou par décomposition de l'hydrolithe par l'eau.

C'est un gaz incolore, inodore, difficilement liquéfiable et peu soluble dans l'eau. Il est 14,5 fois moins dense que l'air, d'où son emploi dans le gonflement des aérostats. Il traverse facilement les parois poreuses.

L'hydrogène se combine facilement aux métalloïdes : ***oxygène, chlore,*** *plus difficilement à l'****azote*** *et au* ***carbone.*** *C'est un* ***réducteur*** *: il réduit facilement les oxydes métalliques tels que les oxydes de cuivre ou de fer. Il est aussi très employé dans les hydrogénations des dérivés du carbone en vue des synthèses industrielles modernes.*

★ EXERCICES ★

32. — Combien d'eau faut-il décomposer par électrolyse pour obtenir 2,5 m^3 d'hydrogène ? O = 16, H = 1.

33. — On veut préparer 16,8 l d'hydrogène au moyen de zinc et d'acide sulfurique. Quelles masses de zinc pur et d'acide sulfurique pur faut-il utiliser ? H = 1, O = 16, S = 32, Zn = 65.

34. — Sur 20 g d'oxyde de cuivre pur, chauffé, on fait passer de l'hydrogène jusqu'à réduction totale. Quelle est la masse de cuivre obtenue ? Quelle est la masse d'eau formée ? Quel est le volume d'hydrogène utilisé ? Cu = 64, O = 16, H = 1.

35. — Quelle masse de chlorate de potassium pur faut-il décomposer pour obtenir l'oxygène nécessaire à la combustion de 1,5 g d'hydrogène ? Cl = 35,5, O = 16, K = 39, H = 1.

36. — On introduit dans un eudiomètre 40 cm^3 d'un mélange azote et hydrogène puis 20 cm^3 d'oxygène. Après l'étincelle et refroidissement, le volume restant est de 30 cm^3 dont une partie est absorbable par le pyrogallate de potassium. Quelle est, en volumes, la composition du mélange utilisé ?

37. — Quelle masse d'eau faut-il électrolyser pour extraire l'hydrogène nécessaire à la synthèse d'une tonne de gaz ammoniac ? N = 14, H = 1, O = 16.

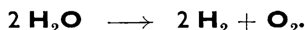
38. — Dans un eudiomètre on introduit 60 cm^3 d'air et 10 cm^3 d'hydrogène. Indiquer la nature et le volume des gaz qui restent après passage de l'étincelle.

39. — On fait brûler 2 l d'un mélange d'hydrogène et de méthane CH_4 contenant 50 % en volumes de chaque gaz. Ecrire les équations chimiques de combustion. Quelles masses d'eau et de gaz carbonique recueille-t-on ? Quel volume d'oxygène faut-il utiliser pour cette combustion totale ?

CHAPITRE VIII

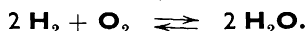
PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L'EAU

■ **73. Stabilité.** — L'eau est un composé de formule $\mathbf{H_2O}$. C'est un corps très ***stable :*** il faut entendre par là que, chauffé, il n'est que très difficilement détruit. Ce n'est qu'à une température supérieure à 1 100 °C que l'on peut mettre en évidence des traces d'hydrogène et d'oxygène :



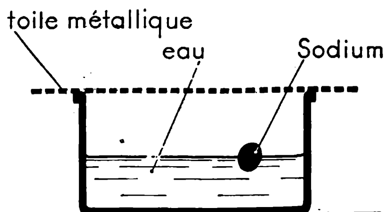
$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2.$$

Comme la combustion de l'hydrogène donne de l'eau à cette température, nous en concluons que les deux réactions : formation de l'eau et décomposition de l'eau se font toutes deux en même temps, simultanément et partiellement. On dit que ces réactions sont ***réversibles,*** ce que l'on indique par une double flèche :

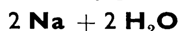


$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O.$$

■ **74. Réduction de l'eau.** — 1° Prenons un petit *morceau de* ***sodium;*** jetons-le dans un cristallisoir contenant de l'eau et recouvrons le tout d'une toile métallique (*fig. 48*). Le sodium fond, forme un globule qui se déplace rapidement à la surface de l'eau et disparaît en s'enflammant en général. Il s'est formé de la soude, car de la phtaléine du phénol versée dans le cristallisoir rougit. De plus de l'hydrogène s'est dégagé selon la réaction :



48. Action du sodium sur l'eau.



$$2\,Na + 2\,H_2O$$

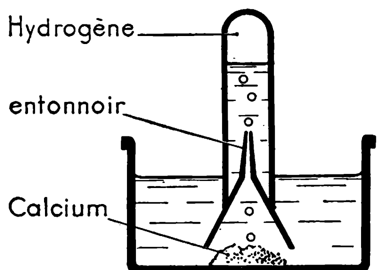
sodium + eau



$$\longrightarrow 2\,NaOH + H_2\nearrow$$

⟶ soude + hydrogène.

2° La même expérience peut être faite avec de la tournure de ***calcium*** qui tombe au fond de l'eau tandis que se dégage de l'hydrogène, que l'on peut recueillir dans une éprouvette, et caractériser en l'enflammant (*fig. 49*).



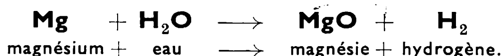
49. Action du calcium sur l'eau.



$$Ca + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2\nearrow$$

calcium + eau ⟶ chaux éteinte + hydrogène.

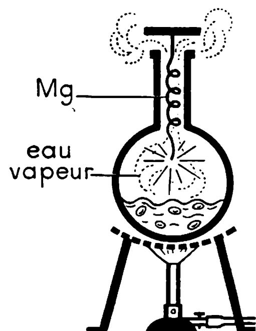
3° Faisons bouillir de l'eau dans un ballon à large col et plongeons dans la vapeur un ruban de ***magnésium*** préalablement enflammé. Il continue de brûler avec un vif éclat (*fig. 52*).



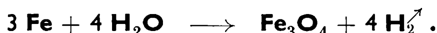
$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$$

magnésium + eau ⟶ magnésie + hydrogène.

4° Nous avons déjà vu que le ***fer*** réduit la vapeur d'eau vers 500° à 800°. Il se forme de l'oxyde magnétique et de l'hydrogène.

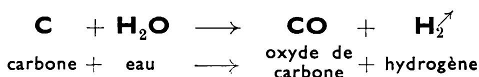


50. Le magnésium enflammé brûle dans la vapeur d'eau.



$$3\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2\nearrow.$$

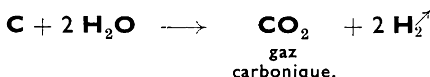
5° Enfin le ***carbone,*** métalloïde réducteur, réduit vers 1 000° la vapeur d'eau :



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2\nearrow$$

carbone + eau ⟶ oxyde de carbone + hydrogène

ou si $t < 1\,000°$:



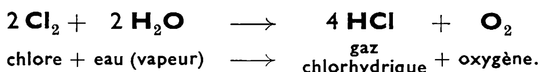
$$C + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2\nearrow$$

gaz carbonique.

Tous les éléments qui décomposent l'eau en libérant de l'hydrogène et en prenant l'oxygène sont des ***réducteurs.*** Parmi eux, il y a de nombreux métaux : le ***sodium,*** le ***calcium,*** le ***magnésium,*** le ***fer.***

Le ***carbone,*** élément non métallique, est aussi un réducteur énergique.

■ **75. Action du chlore.** — Vers 500° le chlore détruit partiellement la vapeur d'eau en s'emparant de l'hydrogène.



$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HCl + O_2$$

chlore + eau (vapeur) ⟶ gaz chlorhydrique + oxygène.

A froid et à la lumière solaire la même réaction se produit très lentement.

Ainsi le chlore a une réaction toute différente de celle des métaux et du carbone et exactement opposée : il se combine à l'hydrogène. Pour cette raison nous dirons que le chlore est un élément ***oxydant.***

◀ *RÉSUMÉ* ▶

L'eau est un corps très stable; elle est cependant réduite par le sodium, le calcium, le magnésium, le fer, le carbone. Le chlore la détruit au rouge en donnant du gaz chlorhydrique et de l'oxygène.

★ EXERCICES ★

40. — Le potassium (K = 39) réagit sur l'eau comme le sodium. Il donne de la potasse (KOH) et de l'hydrogène. Formuler cette réaction et comparer les volumes d'hydrogène obtenus avec 1 g de sodium et 1 g de potassium.

K = 39, Na = 23.

41. — On fait passer un courant de vapeur d'eau sur des fils de fer chauffés au rouge; après refroidissement le poids du tube a augmenté de 5,6 g. Quelle est la masse d'eau décomposée et quel est le volume d'hydrogène dégagé ?

O = 16, H = 1.

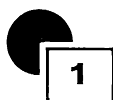
42. — Un gramme de calcium impur est introduit sous une éprouvette pleine d'eau; on a recueilli 500 cm^3 d'hydrogène. Quel est le degré de pureté du calcium ?

43. — Quelle masse de soude obtient-on en réduisant de l'eau par 2,3 g de sodium ? Na = 23, O = 16, H = 1.

CHAPITRE IX

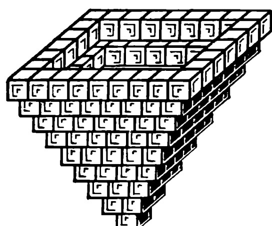
CHLORE $Cl_2 = 71$.

1. Le chlorure de sodium. Préparations du chlore.
2. Le chlore a une grande affinité pour l'hydrogène et les métaux.

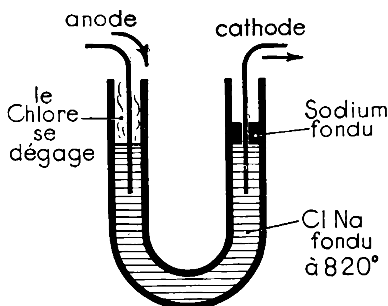


LE CHLORURE DE SODIUM. PRÉPARATIONS DU CHLORE

■ **76. Le chlorure de sodium.** — Tout le monde connaît le sel de cuisine, sel marin ou sel gemme. C'est une substance cristallisée formée de petits cubes juxtaposés en pyramides à quatre faces et appelées *trémies* (*fig. 51*). Chauffons-le : le sel crépite et des parcelles sont pro-



51. Trémie de chlorure de sodium.



52. Électrolyse du chlorure de sodium.

jetées; ce phénomène est provoqué par la dilatation de l'eau interposée entre les cristaux. Chauffons très fort : le sel fond à 800° sans se décomposer.

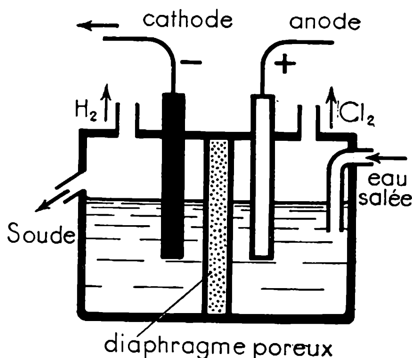
Dans un four à 820° plaçons un tube en U, réfractaire, contenant du sel fondu; plongeons-y deux électrodes et faisons passer le courant (*fig. 52*). Le sel subit une décomposition. Un gaz jaune verdâtre se dégage à l'anode : c'est du ***chlore***. Près de la cathode un liquide brillant

se rassemble, dont les vapeurs brûlent à l'air; par refroidissement on obtient vers 97° un métal solide, le sodium (Na).

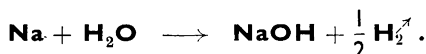
Le sel marin est donc un composé de chlore et de sodium : c'est du *chlorure de sodium*, de formule **NaCl**. Ce composé va nous permettre de préparer commodément le chlore.

77. Préparation industrielle du chlore. — La majeure partie du chlore utilisé actuellement dans l'industrie est préparée par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Dans un tube en U en verre contenant une solution de sel marin, plaçons deux électrodes et faisons passer le courant. A l'anode nous observons comme dans l'expérience précédente un dégagement de gaz jaune verdâtre, le chlore : versons un peu de teinture d'indigo, elle se décolore. Mais le sodium n'apparaît plus à la cathode où nous observons un dégagement gazeux, facile à identifier avec l'hydrogène; de la phtaléine de phénol versée près de la cathode rougit. Que s'est-il produit? Le sodium a réagi sur l'eau (voir § 74) pour donner de la soude et de l'hydrogène :



53. Électrolyse du chlorure de sodium dissous.



$$\mathbf{Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2} \nearrow .$$

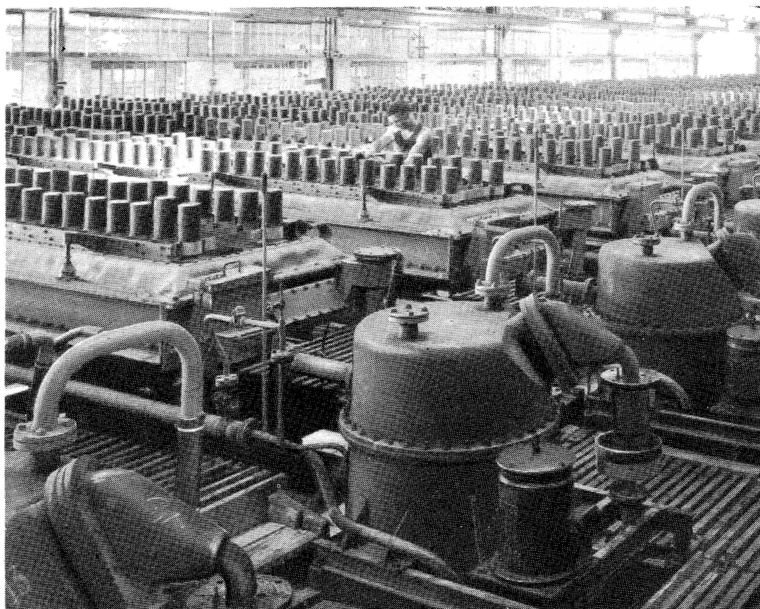
On obtient ainsi trois produits industriels fort importants : le ***chlore,*** la ***soude*** et l'***hydrogène.***

Dans l'industrie un diaphragme poreux sépare les deux compartiments anodique et cathodique (*fig. 53*) pour éviter le plus possible le contact du chlore et de la soude qui, réagissant l'un sur l'autre, donneraient de l'eau de Javel. L'anode est en graphite inattaquable par le chlore; la cathode est en fer. Le chlore obtenu est pur; on le dessèche et on le liquéfie.

La figure 54 représente une salle d'électrolyse industrielle du chlorure de sodium.

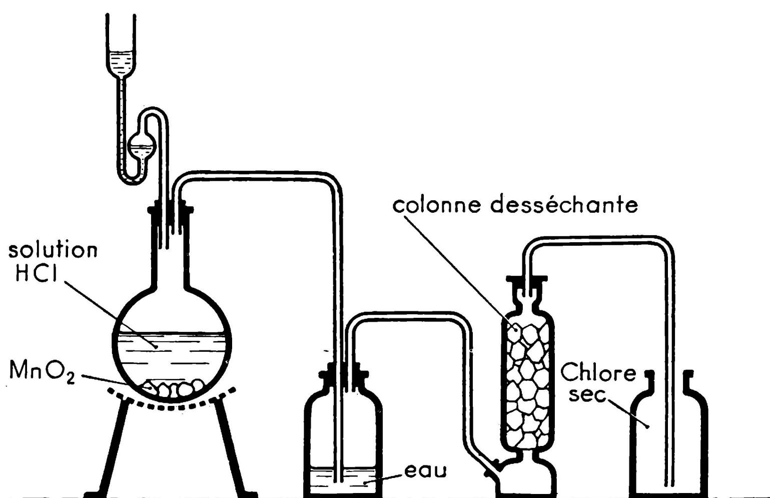
78. Préparation du chlore au laboratoire. — Si on ne dispose pas de bouteille à chlore liquide, on prépare le chlore par oxydation de l'acide chlorhydrique **HCl**. Cet acide est un produit que l'on trouve dans le commerce, en solution dans l'eau. Citons deux modes d'oxydation pratique au moyen du bioxyde de manganèse (*procédé Scheele*) ou du chlorure de chaux.

C'est par oxydation de la solution chlorhydrique au moyen de bioxyde de manganèse que Scheele découvrit le chlore. On chauffe



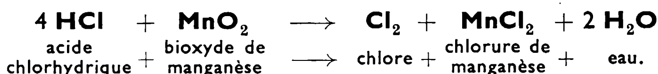
Cliché Péchiney.

54. Salle d'électrolyse de l'usine de Saint-Auban.



55. Préparation du chlore par le procédé Scheele.

légèrement un mélange de solution chlorhydrique et de bioxyde de manganèse (MnO_2). Ce dernier corps « brûle » l'hydrogène de l'acide chlorhydrique en libérant du chlore et de l'eau. Le manganèse donne en même temps du chlorure de manganèse : $MnCl_2$.



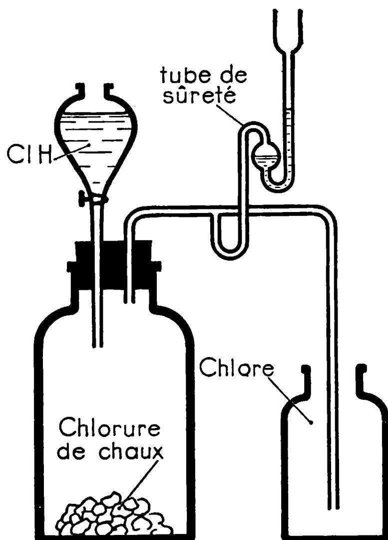
$$4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O$$

acide chlorhydrique + bioxyde de manganèse ⟶ chlore + chlorure de manganèse + eau.

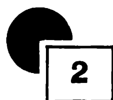
On utilise l'appareil représenté par la *figure 55*. Le flacon laveur contient un peu d'eau afin de retenir des traces d'acide chlorhydrique entraîné. Le chlore, très dense, est recueilli par déplacement : il chasse peu à peu l'air du flacon.

Il est aussi très commode de verser de l'acide chlorhydrique sur du chlorure de chaux (*fig. 56*). Dans les deux cas, pour obtenir du chlore sec, on le fait passer sur une colonne de chlorure de calcium ($CaCl_2$) ou de ponce sulfurique.

¶ **Remarque** : L'industrie oxyde parfois le gaz chlorhydrique par l'oxygène de l'air à 450°; on obtient du chlore. C'est le procédé Deacon. Mais le chlore obtenu n'est pas assez pur pour être liquéfié.



56. Préparation du chlore avec le chlorure de chaux.



LE CHLORE A UNE GRANDE AFFINITÉ POUR L'HYDROGÈNE ET LES MÉTAUX

■ **79. Propriétés physiques.** — Le chlore est un gaz jaune verdâtre d'odeur suffocante. Il est dangereux à respirer, provoque la toux et des crachements de sang; on l'a utilisé comme gaz de combat.

C'est un gaz dense : sa molécule étant diatomique Cl_2, sa densité est voisine de $\frac{71}{29}$ ou 2,45. Il est donc environ 2 fois et demie plus dense que l'air. Ceci explique que, arrivant au fond d'un récipient, il chasse peu à peu l'air de ce récipient : on le recueille par déplacement.

Le chlore est facile à liquéfier : il suffit ou de le refroidir à — 40° sous la pression ordinaire, ou de le comprimer à 6 atmosphères à la température ambiante. Le liquide bout à — 38° sous la pression normale. On le transporte dans des cylindres en acier.

Le chlore est assez soluble dans l'eau : un litre d'eau dissout environ 3 litres de gaz dans les conditions normales. On a ainsi l'*eau de chlore*.

■ **80. Propriétés chimiques.** — Le chlore a une activité chimique comparable à celle de l'oxygène. Comme lui, il s'unit aux métaux, à quelques métalloïdes et à l'hydrogène. Pour ces raisons le chlore est un ***élément oxydant.***

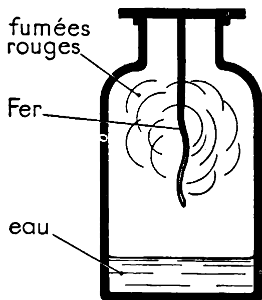
Son affinité pour ce dernier corps fait qu'il détruit de nombreux corps hydrogénés, en particulier l'eau.

■ **81. Action du chlore sur les métaux.** — Tous les métaux sont attaqués par le chlore. On obtient une combinaison binaire appelée ***chlorure :*** il existe souvent deux chlorures pour un même métal, et dans ce cas on les distingue en affectant le nom du métal des suffixes ***eux*** ou ***ique*** suivant qu'il est le moins ou le plus chloruré. Exemple : chlorure cuivreux $\mathbf{CuCl}$, chlorure cuivrique $\mathbf{CuCl_2}$.

Certains métaux sont attaqués à froid, comme le ***mercure.*** Quelques gouttes de mercure versées dans un flacon de chlore collent au verre, le rendant brillant, puis elles blanchissent rapidement. Il s'est formé un mélange de chlorure mercureux $\mathbf{HgCl}$ ou calomel, et de chlorure mercurique $\mathbf{HgCl_2}$, ou sublimé corrosif.

Une mince feuille d'***or*** se dissout rapidement dans l'eau de chlore, en donnant du chlorure d'or $\mathbf{AuCl_3}$.

Dans un flacon de chlore versons un peu d'eau et introduisons un gros fil de ***fer*** porté au rouge : l'incandescence se poursuit et le flacon se remplit de fumées rousses qui se dissoudront dans l'eau après agitation (*fig. 57*). Il s'est formé du chlorure ferrique $\mathbf{FeCl_3}$. Le chlore sec n'attaque pas le fer à froid, ce qui permet de transporter le chlore liquide dans des bouteilles en acier. Cependant le chlore humide attaque rapidement le fer; il est très corrosif.



57. Action du chlore sur le fer.

Une expérience analogue peut être faite avec le ***cuivre :*** les chlorures formés tombent, liquides, au fond de l'eau. Il s'est produit du chlorure cuivrique $\mathbf{CuCl_2}$ mélangé de chlorure cuivreux $\mathbf{CuCl}$.

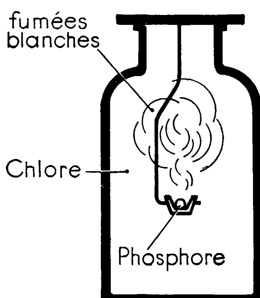
Signalons enfin que le ***sodium*** enflammé dans l'air continue à brûler avec flamme dans le chlore; la vapeur de sodium se combine alors au chlore pour régénérer le chlorure de sodium : c'est une synthèse de ce composé.

■ **82. Action sur les éléments non métalliques.** — Tous se combinent au chlore sauf l'oxygène, l'azote, le carbone.

Prenons dans un têt en terre un morceau de ***phosphore blanc*** sec (*fig. 58*) et introduisons le dans un flacon de chlore sec; aussitôt le phosphore s'enflamme spontanément. Il se forme des fumées blanches de trichlorure $\mathbf{PCl_3}$ et de pentachlorure $\mathbf{PCl_5}$.

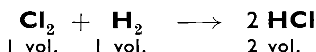
Le ***soufre*** donnerait de même à froid un chlorure $\mathbf{S_2Cl_2}$.

Notons une différence essentielle : les chlorures métalliques ne sont pas détruits par l'eau, alors que les chlorures de métalloïdes le sont en général. C'est une nouvelle preuve de la nécessité de distinguer ces deux classes de corps simples.



58. Action du chlore sur le phosphore.

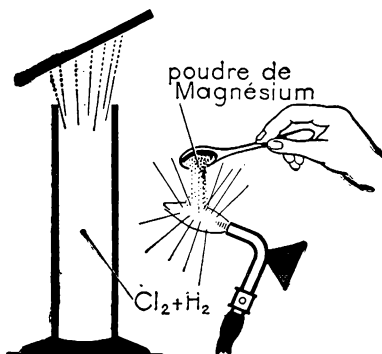
■ **83. Action du chlore sur l'hydrogène.** — Rappelons que le chlore s'unit à l'hydrogène pour donner du gaz chlorhydrique :



$$\mathbf{Cl_2} + \mathbf{H_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{HCl}$$

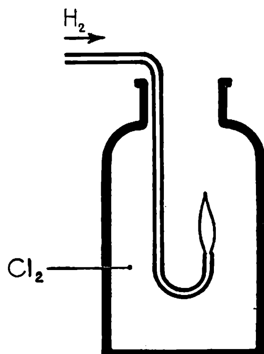
1 vol. 1 vol. 2 vol.

Cette réaction ne se produit pas à l'obscurité à la température ordinaire; elle est lente à la lumière diffuse, mais se fait avec explosion en plein soleil. Mélangeons, en opérant dans une salle sombre, 1 volume de chlore avec 1 volume d'hydrogène dans une éprouvette à pied; coiffons l'éprouvette d'un morceau de carton et éclairons-la violemment en enflammant à proximité de la *poudre* de magnésium : une explosion se produit, le carton est projeté et des fumées emplissent l'éprouvette (*fig. 59*). Les radiations émises par la combustion du magnésium ont déclenché la réaction explosive; c'est un phénomène photochimique (réaction chimique provoquée par les radiations).



59. Explosion du mélange $Cl_2 + H_2$ à la lumière du magnésium.

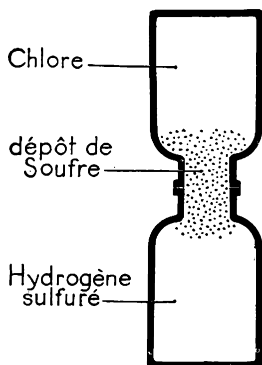
On peut aussi faire brûler de l'hydrogène dans un flacon de chlore (*fig. 60*); la combustion des deux gaz l'un dans l'autre est utilisée pour la synthèse industrielle du gaz chlorhydrique.



60. Combustion de l'hydrogène dans le chlore.

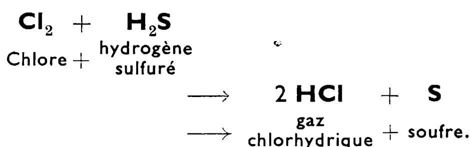
■ **84. Action du chlore sur les composés hydrogénés.** — En raison de sa grande affinité pour l'hydrogène, le

chlore détruit de nombreuses substances hydrogénées. Citons l'hydrogène sulfuré H_2S, le gaz ammoniac NH_3, les composés organiques.



61. Action du chlore sur l'hydrogène sulfuré.

1° ***Hydrogène sulfuré.*** — Les deux gaz chlore et hydrogène sulfuré réagissent l'un sur l'autre (*fig. 61*) en laissant un dépôt de soufre. L'eau de chlore mélangée à une solution d'hydrogène sulfuré donne la même réaction; on obtient un liquide laiteux tenant en suspension du soufre (précipité de soufre)

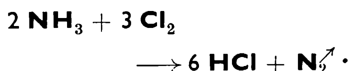


$$Cl_2 + H_2S \longrightarrow 2\,HCl + S$$

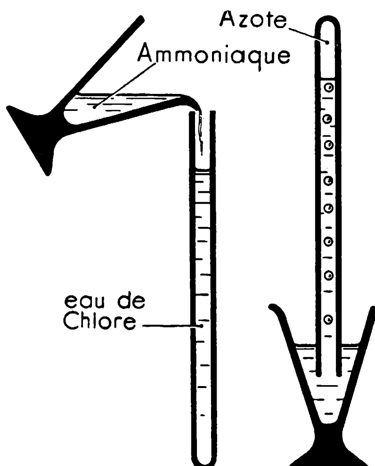
Chlore + hydrogène sulfuré ⟶ gaz chlorhydrique + soufre.

L'hydrogène sulfuré se produit dans la putréfaction des matières organiques; il a une odeur fétide (œufs pourris). Le chlore qui le détruit est utilisé comme *désinfectant*.

2° ***Ammoniac.*** — La réaction se fait soit avec les gaz, soit avec les solutions. Prenons un long tube, remplissons-le aux 9/10 d'eau de chlore, ajoutons de la solution ammoniacale et retournons dans un verre : de l'azote se dégage et se rassemble au sommet du tube (*fig. 62*). Il a été libéré par le chlore :



$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 6\,HCl + N_2 \nearrow .$$



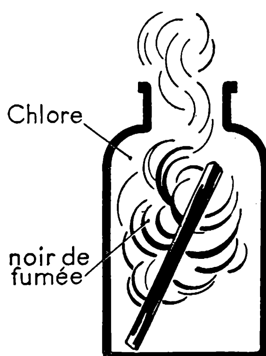
62. Action de l'eau de chlore sur l'ammoniaque.

Mais une réaction secondaire intervient : le gaz chlorhydrique se combine à l'ammoniaque pour former du chlorure d'ammonium NH_4Cl.

3° ***Composés organiques.*** — Un grand nombre de substances organiques peuvent être détruites par le chlore, avec formation de gaz chlorhydrique et dépôt de carbone. Ainsi un papier filtre imprégné d'essence de térébenthine s'enflamme spontanément dans un flacon de chlore et un abondant noir de fumée se produit (*fig. 63*).

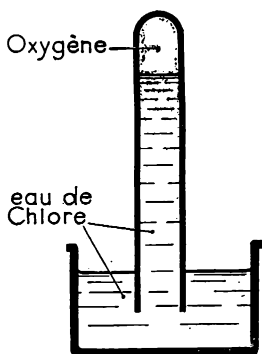
Le liège, le caoutchouc sont attaqués lentement.

Les matières colorantes sont détruites : de l'eau de chlore ou le gaz chlore décolorent l'indigo, le tournesol, l'encre, etc.

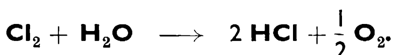


63. Inflammation d'un papier filtre imprégné d'essence de térébenthine.

■ 85. Action du chlore sur l'eau. Propriétés oxydantes de l'eau de chlore. — Il convient de réserver une mention spéciale à l'eau parmi les composés hydrogénés. A froid et à l'obscurité l'eau de chlore semble inaltérée. On la conserve dans des flacons de couleur entourés d'un papier noir. Prenons une éprouvette remplie d'eau de chlore (*fig. 65*), retournée sur une cuve à eau de chlore, et exposons-la plusieurs jours à la lumière solaire : un gaz se dégage peu à peu; c'est de l'oxygène. Il s'est ainsi produit la réaction :



64. Décomposition de l'eau de chlore à la lumière.

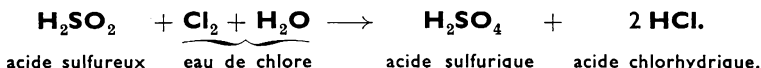


$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2.$$

Cette réaction a toujours tendance à se produire : elle est déclenchée par les radiations solaires, mais peut être provoquée par un corps susceptible de prendre l'oxygène : *l'eau de chlore qui cède facilement de l'oxygène est un corps oxydant.*

• *EXEMPLE.* ***Oxydation de l'acide sulfureux.*** La solution de gaz sulfureux dans l'eau contient un acide, l'acide sulfureux, de formule H_2SO_3. A cette solution, dans un verre, ajoutons du chlorure de baryum : aucun trouble n'apparaît. Versons de l'eau de chlore : un abondant précipité blanc se forme, caractéristique de l'acide sulfurique : le précipité est du sulfate de baryum.

L'eau de chlore a oxydé l'acide sulfureux en acide sulfurique :

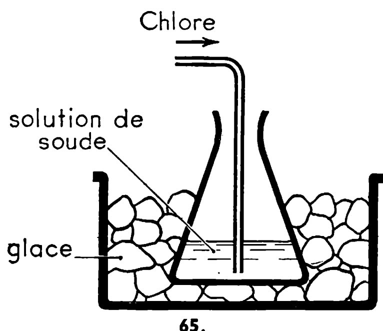


$$\underset{\text{acide sulfureux}}{H_2SO_2} + \underbrace{Cl_2 + H_2O}_{\text{eau de chlore}} \longrightarrow \underset{\text{acide sulfurique}}{H_2SO_4} + \underset{\text{acide chlorhydrique.}}{2\,HCl.}$$

¶ **Remarque :** Dans les réactions citées aux deux paragraphes précédents, le chlore ou bien cède de l'oxygène par l'intermédiaire de l'eau, ou bien prend de l'hydrogène. Nous dirons dans les deux cas qu'il agit comme **oxydant.**

■ 86. Action sur la soude. — Dans une solution étendue de soude refroidie par un courant d'eau ou de la glace, faisons barboter du chlore

(*fig.* 66). Le chlore est absorbé et ne se dégage pas si le courant gazeux est lent. Il s'est produit une réaction chimique car la soude ainsi traitée n'a plus ses propriétés primitives. Le liquide obtenu est appelé ***eau de Javel.*** Ses propriétés rappellent celles de l'eau de chlore : c'est un produit désinfectant, décolorant, oxydant, surtout en présence de traces d'acides. On l'utilise de préférence à l'eau de chlore car il est moins dangereux; l'industrie du blanchiment (de la pâte à papier notamment) en consomme de grandes quantités. A très petite dose c'est un antiseptique utilisé dans la stérilisation des eaux.



65.

Le ***chlorure de chaux,*** poudre blanche obtenue par action du chlore sur la chaux éteinte, a des propriétés analogues à celles de l'eau de Javel. Tous deux sont des ***chlorures décolorants.***

¶ **Remarque :** L'eau de Javel est un mélange de chlorure de sodium et d'un corps de formule NaClO hypochlorite de sodium.

Le chlorure de chaux est un composé assez mal défini auquel on attribue la formule $CaOCl_2$.

● ***Caractères analytiques.*** — Il est relativement facile de reconnaître le chlore grâce à sa couleur, son odeur. Enfin, il décolore l'indigo.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

Le sel marin est un composé de chlore et de sodium; c'est du ***chlorure de sodium.*** *Les deux éléments sont mis en liberté par électrolyse du chlorure de sodium.*

On prépare le ***chlore*** *par électrolyse du chlorure de sodium dissous dans l'eau.*

Au laboratoire le chlore est obtenu en oxydant de l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse ou le chlorure de chaux.

Le chlore est un ***gaz jaune verdâtre,*** *suffocant, dense et assez soluble dans l'eau; il est facile à liquéfier.*

Le chlore ***attaque tous les métaux*** *et des métalloïdes comme le soufre et le phosphore.*

Il réagit facilement avec l'hydrogène et détruit un grand nombre de composés hydrogénés, d'où ses propriétés désinfectantes (hydrogène sulfuré et ammoniac), décolorantes (indigo) et oxydantes (eau de chlore). Avec la soude, il donne l'eau de Javel.

★ EXERCICES ★

44. — Quel volume de chlore, mesuré dans les conditions normales, peut-on obtenir en électrolysant 100 kg de chlorure de sodium ? Cl = 35,5 Na = 23.

45. — On veut préparer 16 l de chlore au laboratoire : calculer la masse de bioxyde de manganèse pur à utiliser, la masse d'acide chlorhydrique ? Mêmes questions si on prépare le chlore avec du chlorure de chaux : masse de chlorure de chaux $CaOCl_2$ et d'acide chlorhydrique. Mn = 55, O = 16, Cl = 35,5, Ca = 40.

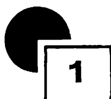
46. — Par décomposition totale d'un litre d'eau de chlore au soleil on recueille 1,5 l d'oxygène; quel était le volume de chlore dissous ?

47. — Formuler la réaction du chlore sur la soude, sachant qu'il se forme un mélange de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium (NaClO). Quelle masse d'hypochlorite obtient-on avec 1 m^3 de chlore ? Cl = 35,5, O = 16, Na = 23.

CHAPITRE X

VALENCE DES ÉLÉMENTS

1. Valence.
2. Classification des éléments.



■ **87. Valence des éléments non métalliques.** — Les éléments non métalliques donnent par combinaison avec l'hydrogène des composés gazeux, comme le gaz chlorhydrique, l'ammoniac, ou prenant facilement l'état gazeux, comme l'eau. Pour la plupart des gaz, la *molécule* est bien connue et l'examen de sa constitution a permis de dégager une notion importante, celle de valence du métalloïde.

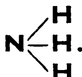
Prenons le gaz chlorhydrique **HCl** : la molécule est formée par l'union d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène. Dans l'eau, la molécule résulte de l'union d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. Nous pourrons ainsi noter qu'un atome d'hydrogène ne s'unit jamais à deux atomes d'un métalloïde; nous dirons que *sa valence est égale* à 1. Nous représenterons cet atome d'hydrogène par le symbole **H** suivi d'un trait : **H —**. La considération de la formule moléculaire du composé hydrogéné du métalloïde permet alors de définir la valence de ce métalloïde.

▶ ***Définition.*** *La valence d'un métalloïde est égale au nombre d'atomes d'hydrogène auxquels ce métalloïde est uni dans son composé hydrogéné le plus simple.*

La molécule du gaz chlorhydrique étant **HCl**, le chlore est ***univalent;*** nous formulerons la molécule **H — Cl.**

L'oxygène est ***bivalent*** car la molécule d'eau est $\mathbf{H_2O}$ ou **H — O — H**; le soufre est également bivalent dans l'hydrogène sulfuré $\mathbf{H_2}$ **S** ou **H — S — H.**

L'azote, donnant le gaz ammoniac $\mathbf{NH_3}$, est ***trivalent*** et nous formulerons :



Le plus simple des composés hydrogénés du carbone est un gaz, le méthane CH_4; le carbone est ***quadrivalent.***

Le chimiste français **Dumas** avait proposé de classer les métalloïdes en quatre familles correspondant aux quatre valences que nous venons de signaler :

- 1re *famille* : ***halogènes :*** le *fluor*, le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, éléments dont les propriétés sont analogues à celles du chlore. Ils sont *univalents*.

- 2e *famille* : métalloïdes *bivalents* : oxygène, soufre, sélénium, tellure.

- 3e *famille* : métalloïdes *trivalents* : azote, phosphore, arsenic.

- 4e *famille* : métalloïdes *quadrivalents* : carbone et silicium.

■ **88. Valence des métaux.** — La plupart des métaux ne se combinent pas à l'hydrogène, mais, comme l'hydrogène, ils se combinent à l'oxygène et au chlore. Les métaux et l'hydrogène sont des éléments réducteurs.

On peut définir leur valence d'après le nombre d'atomes de chlore auxquels ils se combinent, le chlore étant univalent. Certains métaux ont ainsi une valence fixe, bien déterminée : c'est le cas des ***métaux alcalins*** qui sont univalents : sodium, potassium (**NaCl, KCl**). Les métaux ***alcalino-terreux,*** calcium, baryum auxquels on peut rattacher le magnésium et le zinc sont bivalents : $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$.

L'***aluminium*** est trivalent : $AlCl_3$.

Beaucoup de métaux usuels peuvent donner plusieurs chlorures et ont ainsi plusieurs valences. Nous citerons le ***cuivre*** univalent dans le chlorure cuivreux **CuCl**, bivalent dans le chlorure cuivrique $CuCl_2$. De même le fer est bivalent dans le chlorure ferreux $FeCl_2$ et trivalent dans le chlorure ferrique $FeCl_3$.

■ **89. Valence et oxydes métalliques.** — L'atome d'oxygène est bivalent : il doit pouvoir se combiner à deux atomes d'un métal univalent, à un atome d'un métal bivalent, etc... Autrement dit les formules des oxydes métalliques doivent être conformes à la notion de valence indiquée dans le paragraphe précédent. C'est bien ce que l'on trouve.

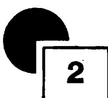
Les oxydes des métaux alcalins sont du type M_2O si **M** est un métal; par exemple, l'oxyde de sodium Na_2O, l'oxyde de potassium K_2O.

Le calcium, le baryum (métaux alcalino-terreux), le magnésium, le zinc donnent les oxydes : **CaO, BaO, MgO, ZnO.**

L'oxyde d'aluminium ou alumine a pour formule Al_2O_3, dans laquelle 6 valences sont mises en jeu, correspondant à 3 atomes d'oxygène (2×3) et à 2 atomes d'aluminium (3×2).

Pour le cuivre, on connaît les oxydes Cu_2O oxyde cuivreux rouge; **CuO**, oxyde cuivrique noir. Le fer donne les oxydes **FeO** (ferreux), Fe_2O_3 (ferrique).

Cette notion de valence nous sera utile pour nous rappeler la formule de nombreux composés métalliques.



CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

■ **90. Historique.** — Lorsque l'on eut étudié les propriétés chimiques des divers éléments, on remarqua que certains d'entre eux présentaient de nombreuses analogies, d'où l'idée de les classer par familles. Nous avons signalé la classification des éléments non métalliques d'après Dumas, quelques familles de métaux (métaux alcalins, métaux alcalino-terreux). Dans une même famille, les éléments ont une même valence.

Le développement de nos connaissances sur l'atome a permis d'obtenir une classification plus rationnelle appelée aujourd'hui la *classification périodique* des éléments. C'est le chimiste russe *Dimitri Mendéléef* qui, en 1869, publia une première classification des éléments par ordre de masses atomiques croissantes et par périodes, chacune des périodes commençant avec un métal alcalin. Nous ne pouvons insister ici sur la genèse de cette classification et nous nous contenterons de donner, sous leur forme actuelle, les quatre premières « périodes » de ce tableau.

■ **91. Classification périodique actuelle.** — Cette classification dont les quatre premières lignes sont reproduites ici, appelle les remarques suivantes qui justifient son usage constant dans l'étude des propriétés chimiques.

I	2	Métaux à valences multiples									2	3	4	3	2	I	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

métalloïdes

1° On y retrouve la famille des métaux alcalins dans la première colonne (qui contient aussi l'hydrogène), celle des métaux alcalino-terreux dans la deuxième colonne. Les métaux à valences multiples ne figurent que si leur masse atomique est suffisamment grande (4e ligne ou période).

2° Les éléments non métalliques, sont à la droite du tableau, ceux d'une même famille se trouvant dans une même colonne. On a rappelé leur valence en tête du tableau.

3° Les gaz rares de l'air, inertes, sans aucune propriété chimique forment une dernière colonne et ont comme valence zéro.

■ **92. Caractères oxydants ou réducteurs selon la place de l'élément dans la classification périodique.** — Les éléments les plus réducteurs sont les métaux alcalins et alcalino-terreux : on les trouve à gauche du tableau. Les éléments les plus oxydants sont les halogènes et l'oxygène; ils se placent à droite du tableau, juste avant les gaz rares.

On pourra donc se reporter utilement à la place occupée par un élément dans ce tableau périodique pour comparer ses propriétés à celles des autres éléments. Nous ne manquerons pas de le faire à propos du soufre et du carbone.

◀ RÉSUMÉ ▶

*La **valence** d'un **métalloïde** est égale au nombre d'atomes d'hydrogène auxquels ce métalloïde est uni dans son composé hydrogéné le plus simple. Le chlore est univalent. L'oxygène, le soufre sont bivalents. L'azote est trivalent. Le carbone est quadrivalent.*

*La valence d'un **métal** est égale au nombre d'atomes de chlore auxquels un atome de métal est capable de s'unir : le sodium est univalent, le calcium le zinc bivalents. Certains métaux ont une valence variable : 2 et 3 pour le fer. On retrouve cette notion de valence dans les formules des oxydes métalliques.*

*Le tableau de **classification périodique** des éléments permet de trouver dans une même colonne des éléments de propriétés chimiques voisines. Les métaux y figurent à gauche, les métalloïdes à droite. Le caractère réducteur d'un élément augmente lorsque l'on se déplace de la droite vers la gauche du tableau.*

★ EXERCICES ★

48. — En utilisant les valences respectives des éléments, donner les formules des composés suivants : sulfure de zinc, sulfure de sodium, sulfure d'aluminium, sulfure d'hydrogène.

49. — Indiquez les valences des métaux d'après les formules de leurs chlorures :

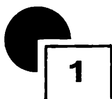
chlorure de manganèse :	$MnCl_2$	chlorure stannique :	$SnCl_4$
chlorure d'or :	$AuCl_3$	chlorure de chrome	$CrCl_3$
chlorure stanneux :	$SnCl_2$	chlorure de plomb	$PbCl_2$

CHAPITRE XI

CHLORURE D'HYDROGÈNE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE

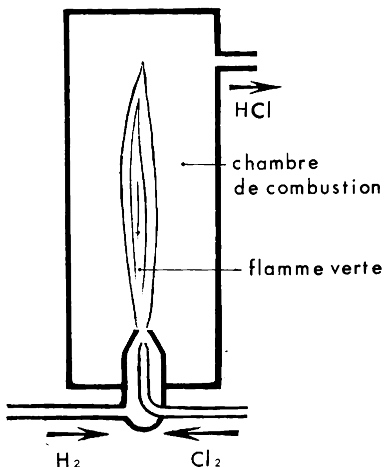
$HCl = 36,5$

1. Les préparations industrielles.
2. La grande solubilité du gaz chlorhydrique.
3. Oxydation et réduction.
4. Propriétés acides de la solution.



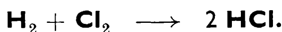
LES PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES

Le chlorure d'hydrogène et sa solution dans l'eau, l'acide chlorhydrique, est un produit industriel important; on l'utilise actuellement pour la synthèse des chlorures de polyvinyles, des caoutchoucs chlorés. On le préparait autrefois à partir du chlorure de sodium; maintenant on l'obtient surtout par synthèse.



66. Synthèse industrielle du gaz chlorhydrique.

■ **93. Synthèse industrielle.** — On fait brûler du chlore et de l'hydrogène dans un chalumeau en silice ou en laiton. La combustion se fait dans une chambre en silice ou en plomb refroidie par un courant d'eau (*fig. 66*) : il se produit une grande flamme verte :

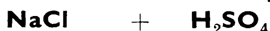


$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl.$$

Le chlore et l'hydrogène proviennent tous deux de l'élec-

trolyse du chlorure de sodium dissous; le sel marin est donc la seule matière première utilisée.

■ **94. Ancien procédé dit des « fours à sulfate ».** — Chauffons dans un tube à essais du chlorure de sodium et de l'acide sulfurique (*fig. 67*). Des vapeurs se dégagent, qui rougissent un papier de tournesol bleu; elles ont une odeur piquante et donnent au contact d'un agitateur plongé dans une solution ammoniacale d'abondantes fumées blanches. Ces deux caractères sont ceux du ***gaz chlorhydrique*** **HCl.** Il s'est produit la réaction de décomposition :



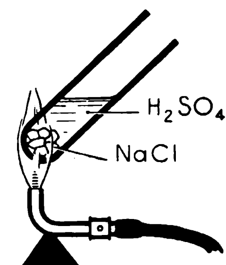
$$\mathbf{NaCl} \quad + \quad \mathbf{H_2SO_4}$$

Chlorure de sodium + acide sulfurique



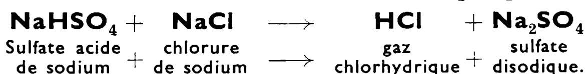
$$\longrightarrow \quad \mathbf{HCl} \quad + \quad \mathbf{NaHSO_4}$$

⟶ gaz chlorhydrique + sulfate monosodique.



67.

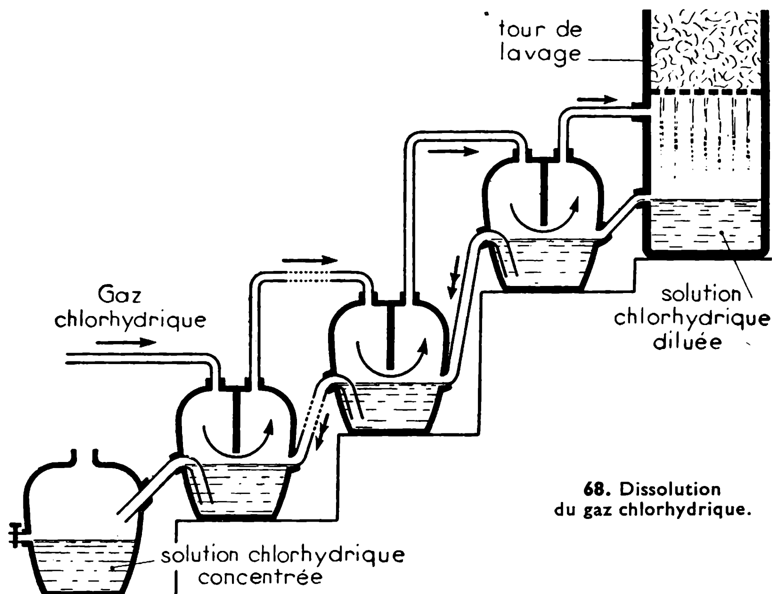
En chauffant plus fort, on obtient une décomposition plus poussée avec production de sulfate neutre de sodium $\mathbf{Na_2SO_4}$.



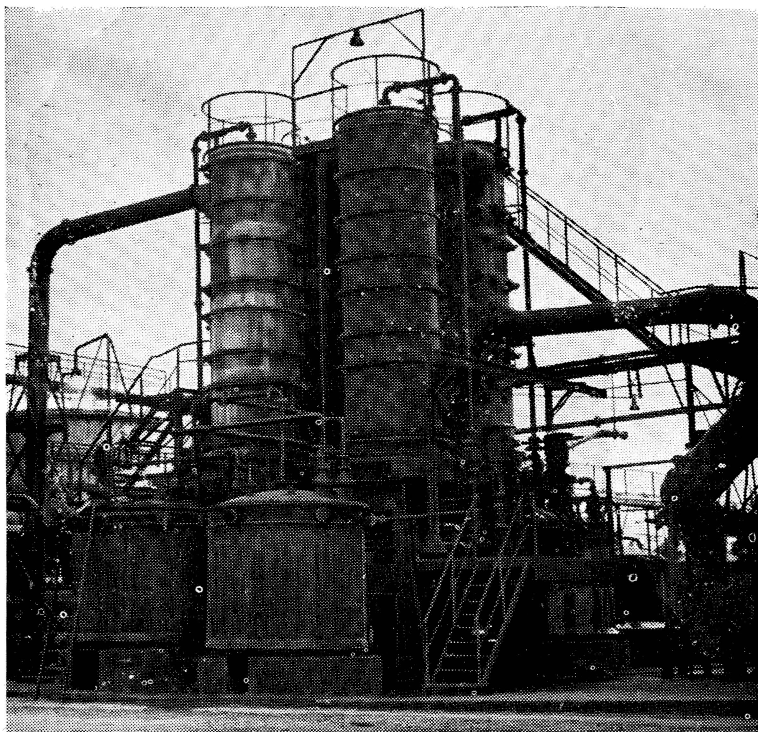
$$\mathbf{NaHSO_4} + \mathbf{NaCl} \longrightarrow \mathbf{HCl} + \mathbf{Na_2SO_4}$$

Sulfate acide de sodium + chlorure de sodium ⟶ gaz chlorhydrique + sulfate disodique.

Ces deux opérations sont réalisées dans l'industrie pour la fabrication du sulfate de sodium. Le gaz chlorhydrique est un sous-produit de cette préparation.



68. Dissolution du gaz chlorhydrique.



Usine de Saint-Fons (Rhône). *Photo communiquée par la Société Saint-Gobain.*

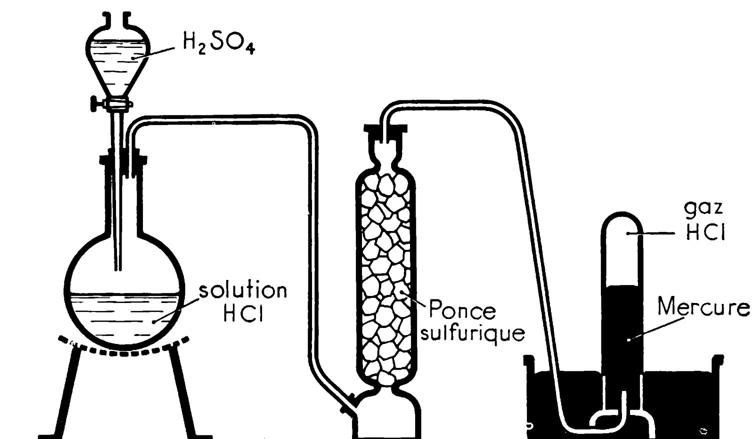
Tours et réfrigérants pour la dissolution du gaz chlorhydrique.

Le gaz chlorhydrique sortant des fours est dissous dans l'eau. Dans des touries en grès, on fait circuler deux courants inverses, l'un de gaz, l'autre d'eau (*fig. 68*); on obtient ainsi une solution saturée appelée acide chlorhydrique. Actuellement on utilise des tours de dissolution (*photographie ci-dessus*).

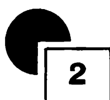
■ **95. Préparation de laboratoire.** — On a quelquefois besoin de gaz chlorhydrique; on peut ou l'extraire de la solution commerciale ou utiliser la première réaction de décomposition du chlorure de sodium.

Dans le premier cas, il suffit de chauffer à 80° la solution commerciale en y versant peu à peu de l'acide sulfurique : le gaz chlorhydrique, insoluble dans l'acide sulfurique, se dégage.

L'appareil utilisé est le même dans les deux cas (*fig. 69*); le gaz est desséché sur de la ponce sulfurique et recueilli sur la cuve à mercure.



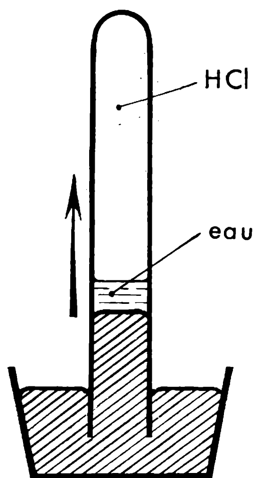
69. Préparation du gaz chlorhydrique au laboratoire.



LA GRANDE SOLUBILITÉ DU CHLORURE D'HYDROGÈNE

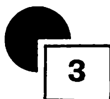
■ **96. Propriétés physiques.** — Le chlorure d'hydrogène est incolore d'odeur piquante. Il est plus dense que l'air, sa densité est 1,26 $\left(\frac{36,5}{29}\right)$. Il est facile à liquéfier : sous la pression normale il bout à — 83°.

Mais sa propriété physique la plus importante est sa grande solubilité dans l'eau : *un litre d'eau en dissout à 0° environ 500 litres*. L'expérience suivante le montre : une éprouvette rempli de gaz chlorhydrique est retournée sur une cuve à mercure. Au moyen d'une pipette recourbée, introduisons quelques centimètres cube d'eau au-dessus du mercure : immédiatement l'éprouvette se remplit de mercure. Ainsi la totalité du gaz de l'éprouvette s'est dissous dans quelques gouttes d'eau en créant une dépression dans l'éprouvette, d'où la montée violente du mercure (*fig. 70*).



70.

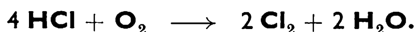
On peut également réaliser l'expérience classique du jet d'eau : le vide partiel créé par la dissolution du gaz chlorhydrique aspire l'eau d'un cristallisoir soumis à la pression atmosphérique.



OXYDATION ET RÉDUCTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE ET DE SA SOLUTION

■ **97. Caractères généraux.** — La molécule de chlorure d'hydrogène résulte de la combinaison d'un élément réducteur : l'hydrogène, avec un élément oxydant : le chlore. On peut dire que le chlore s'y trouve à l'état réduit comme dans tous les chlorures métalliques. Il faudra donc des oxydants énergiques pour régénérer le chlore : l'oxygène lui-même ou quelques composés très oxydants. De même, pour libérer l'hydrogène, il faudra faire réagir des éléments plus réducteurs que lui, donc des métaux.

■ **98. Libération de chlore par oxydation du gaz ou de la solution chlorhydrique.** — Vers 450° un mélange de gaz chlorhydrique et d'oxygène (ou d'air) donne du chlore et de l'eau (procédé secondaire de préparation du chlore, procédé Deacon). La réaction se formule :



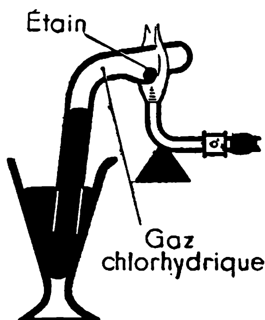
$$4\,\mathbf{HCl} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{Cl_2} + 2\,\mathbf{H_2O}.$$

Les oxydants permettent d'obtenir la même oxydation avec le gaz ou la solution à température plus basse. Citons l'action du bioxyde de manganèse $\mathbf{MnO_2}$ et du chlorure de chaux $\mathbf{CaOCl_2}$, utilisés dans la préparation du chlore au laboratoire.



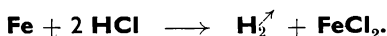

$$\mathbf{MnO_2} + 4\,\mathbf{HCl} \longrightarrow \mathbf{MnCl_2} + \mathbf{Cl_2} + 2\,\mathbf{H_2O}$$

(procédé *Scheele* de préparation du chlore).

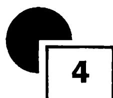


71. Décomposition du gaz chlorhydrique par l'étain.

■ **99. Réduction du gaz chlorhydrique par les métaux : dégagement d'hydrogène.** — Les métaux les plus réducteurs (alcalins ou alcalino-terreux) réagissent à froid; l'étain (*fig. 71*), le fer sont attaqués à 200 °C; les autres métaux au rouge sauf l'or et le platine. Il y a toujours dégagement d'hydrogène, le métal ayant remplacé l'hydrogène. Avec le fer, on obtient le chlorure ferreux selon l'équation chimique :



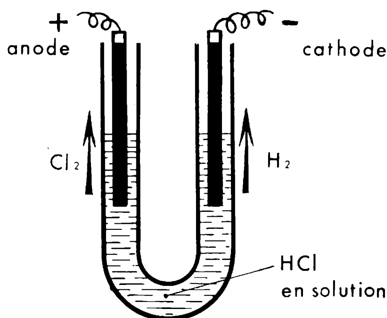
$$\mathbf{Fe} + 2\,\mathbf{HCl} \longrightarrow \mathbf{H_2}\nearrow + \mathbf{FeCl_2}.$$



PROPRIÉTÉS ACIDES DE LA SOLUTION

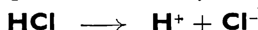
Nous avons déjà indiqué que certains corps, tournesol, phtaléine, changeaient de coloration au contact de substances appelées acides et bases. Étudions les caractères acides de la solution chlorhydrique.

■ **100. Électrolyse.** — Dans un tube en U versons une solution chlorhydrique, plaçons 2 électrodes de charbon et faisons passer le courant. *A la cathode, il se dégage de l'hydrogène.* De la teinture d'indigo versée près de l'anode se décolore : il se dégage du chlore à l'anode (*fig.72*).



72. Électrolyse de la solution chlorhydrique.

Interprétons cette expérience : la solution chlorhydrique conduit le courant et se trouve décomposée par ce courant, au voisinage même des électrodes. On admet que la molécule **HCl** qui est électriquement neutre et qui n'a aucune raison, de ce fait, d'être attirée par l'une ou l'autre des électrodes, est décomposée en deux particules chargées d'électricité positive et négative ou *ions* :

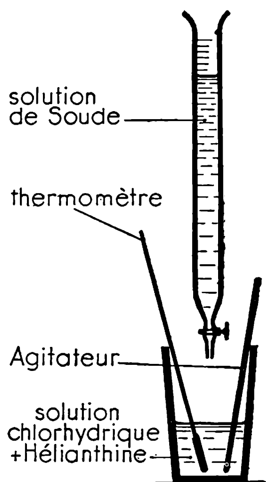


$$\mathbf{HCl} \longrightarrow \mathbf{H^+} + \mathbf{Cl^-}$$

L'ion hydrogène est différent de l'atome d'hydrogène il est chargé d'électricité positive; l'ion chlorure $\mathbf{Cl^-}$ est aussi tout à fait différent de l'atome de chlore.

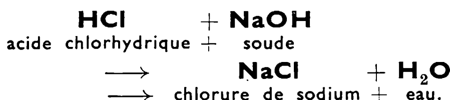
Le mécanisme de l'électrolyse est alors simple si l'on sait que deux charges électriques de signes contraires s'attirent. Les ions $\mathbf{H^+}$ sont attirés par le pôle négatif ou cathode, se transforment sur la cathode en atomes neutres qui forment les molécules $\mathbf{H_2}$. Les ions $\mathbf{Cl^-}$ sont attirés par le pôle positif ou anode, sont neutralisés à l'anode, redeviennent des atomes de chlore et forment des molécules $\mathbf{Cl_2}$ qui se dégagent.

■ **101. Action sur la soude.** — Dans un vase à précipités plaçons une solution chlorhydrique additionnée d'hélianthine, indicateur coloré qui est rose avec les acides et vire au jaune avec la soude. Un



73. Neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude.

thermomètre placé dans la solution indique sa température (*fig. 73*). Ajoutons goutte à goutte une solution de soude au moyen d'une burette A un moment donné l'hélianthine devient jaune : il n'y a plus d'acide chlorhydrique, mais une goutte de soude en excès. Évaporons complètement : un corps solide se dépose; c'est du chlorure de sodium. Ainsi *l'acide chlorhydrique a réagi sur la soude pour donner du chlorure de sodium et de l'eau* :

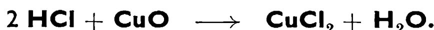


$$\mathbf{HCl} + \mathbf{NaOH}$$
acide chlorhydrique + soude
$$\longrightarrow \mathbf{NaCl} + \mathbf{H_2O}$$
⟶ chlorure de sodium + eau.

La réaction a dégagé de la chaleur, car la température de la solution s'est élevée.

Le chlorure de sodium est appelé un *sel* et la réaction précédente est une ***salification*** ou ***neutralisation*** (disparition de l'acide et de la base). Nous verrons que la soude, qui est appelée une base, est aussi décomposée en deux ions $\mathbf{Na^+}$ et $\mathbf{OH^-}$, et que la solution du sel formé, le chlorure de sodium, renferme des ions $\mathbf{Na^+}$ et $\mathbf{Cl^-}$. Il en résulte que la salification de l'acide chlorhydrique par la soude se réduit à une combinaison des ions $\mathbf{H^+}$ de l'acide avec les ions $\mathbf{OH^-}$ de la base pour former de l'eau : $\mathbf{H^+} + \mathbf{OH^-} \longrightarrow \mathbf{H_2O}$.

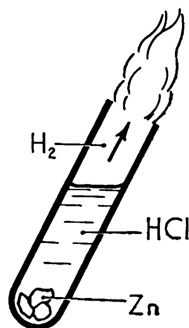
■ **102. Action sur les oxydes métalliques.** — Un grand nombre d'oxydes métalliques sont attaqués par l'acide chlorhydrique pour donner un sel et de l'eau; cette réaction est à rapprocher de l'action sur la soude. Prenons de l'oxyde de cuivre fraîchement préparé par calcination d'un hydroxyde, et plaçons-en dans l'acide chlorhydrique; il disparaît et le liquide prend une teinte verte. Il s'est formé du chlorure cuivrique $\mathbf{CuCl_2}$:



$$2\,\mathbf{HCl} + \mathbf{CuO} \longrightarrow \mathbf{CuCl_2} + \mathbf{H_2O}.$$

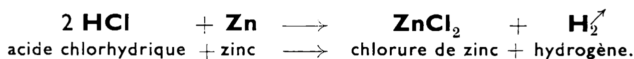
Cette propriété fait utiliser l'acide chlorhydrique dans le décapage des métaux.

■ **103. Action sur les métaux usuels : zinc, fer, aluminium.** — Une solution chlorhydrique attaque à froid le zinc, le fer et l'aluminium : dans chaque cas, il se dégage de l'hydrogène que l'on peut enflammer à l'extrémité du tube (*fig. 74*).



74. Action de l'acide chlorhydrique sur le zinc.

Formulons ces 3 réactions :



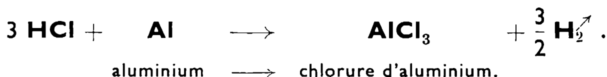
$$2\,HCl + Zn \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\nearrow$$

acide chlorhydrique + zinc ⟶ chlorure de zinc + hydrogène.



$$2\,HCl + Fe \longrightarrow FeCl_2 + H_2\nearrow$$

fer ⟶ chlorure ferreux.



$$3\,HCl + Al \longrightarrow AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2\nearrow .$$

aluminium ⟶ chlorure d'aluminium.

Ces chlorures sont des sels de l'acide chlorhydrique, au même titre que le chlorure de sodium.

¶ **Remarque :** Dans l'attaque du fer par le chlore, nous avons obtenu un chlorure ferrique de formule $FeCl_3$: il est plus chloruré que le chlorure ferreux.

La facilité de l'attaque d'un métal dépend beaucoup de son degré de pureté et de son état physique. Le métal impur est plus facilement attaqué que le métal pur. Le métal pulvérulent est plus rapidement dissous par l'acide que le métal compact.

■ **104. Autres caractères : saveur — indicateurs colorés. —** Une solution *très étendue* d'acide a une saveur aigrelette, comme celle du citron.

Le ***tournesol,*** bleui par la soude, vire au rouge pelure d'oignon avec la solution chlorhydrique.

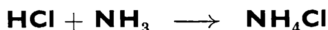
L'***hélianthine,*** jaune avec la soude, devient rose avec l'acide chlorhydrique.

La ***phtaléine du phénol,*** rouge violacée au contact de soude, devient incolore avec l'acide chlorhydrique.

On remplace souvent le tournesol, qui ne se conserve pas bien, par le ***rouge de méthyle*** qui est jaune en milieu neutre ou basique et rose en milieu acide.

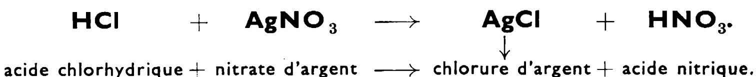
Tous ces caractères sont dus à la présence des ions H^+ en quantité suffisante : ils donnent la saveur aigrelette, ils provoquent le changement de teinte des différents indicateurs, selon leur concentration dans la solution.

■ **105. Caractères analytiques.** — Nous avons déjà vu que le gaz chlorhydrique avait une odeur piquante, colorait en rouge le papier de tournesol. Il donne des fumées blanches au contact d'un agitateur trempé dans une solution ammoniacale :



$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$$

Une autre réaction essentielle caractérise l'acide chlorhydrique et les chlorures : l'***action sur le nitrate d'argent.*** Dans un tube à essais, versons une solution de nitrate d'argent, puis un peu d'acide chlorhydrique : il apparaît immédiatement un ***précipité blanc caillebotté*** (ayant l'aspect des grumeaux de lait caillé). Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque.

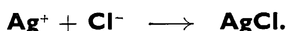


$$HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3.$$

acide chlorhydrique + nitrate d'argent ⟶ chlorure d'argent + acide nitrique.

La même réaction se produit avec les chlorures.

Le résultat expérimental le plus frappant est que ce précipité de chlorure d'argent se manifeste *aussi bien avec l'acide chlorhydrique qu'avec les chlorures.* Ce fait s'interprète fort bien dans l'hypothèse de décomposition ionique de l'acide et de ses sels. En effet, dans la solution chlorhydrique, comme dans les solutions de chlorure, nous avons des ***ions chlorures*** $\mathbf{Cl^-}$. Dans la solution de nitrate d'argent, il y a des ions argent $\mathbf{Ag^+}$; ces ions en présence des ions chlorures donnent un précipité de chlorure d'argent **AgCl** :



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl.$$

Ce précipité est donc ***caractéristique des ions chlorures*** et il se produira chaque fois que ces ions chlorures se trouveront en présence des ions $\mathbf{Ag^+}$.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*L'**acide chlorhydrique** se prépare industriellement, soit par synthèse, combinaison du chlore et de l'hydrogène, soit par décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique.*

C'est un gaz incolore, d'odeur piquante, très soluble dans l'eau.

C'est un corps stable; on peut l'oxyder soit par l'oxygène à 450° soit par des oxydants comme le bioxyde de manganèse.

Les métaux réduisent le gaz chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène.

*Par **électrolyse,** il donne de l'hydrogène à la cathode; il **réagit sur la soude** pour donner un sel, le chlorure de sodium et de l'eau. Il dissout certains oxydes métalliques comme l'oxyde de cuivre. Sa solution attaque le fer, le zinc, l'aluminium en dégageant de l'hydrogène. Il fait virer le tournesol au rouge, l'hélianthine au rose et décolore la phtaléine du phénol colorée en rouge par la soude. Ces propriétés sont caractéristiques des acides.*

*Ces propriétés s'interprètent en admettant une décomposition de la molécule en **deux ions** : un ion* H^+, *un ion chlorure* Cl^-.

Le gaz chlorhydrique donne d'abondantes fumées blanches avec le gaz ammoniac. La solution chlorhydrique et les chlorures, qui contiennent des ions Cl^-, *donnent un précipité blanc de chlorure d'argent **AgCl** avec le nitrate d'argent.*

★ EXERCICES ★

50. — Quel volume de gaz chlorhydrique peut-on obtenir en décomposant 246 g de chlorure de sodium par l'acide sulfurique ? Quel poids de sulfate de sodium s'est-il formé ? On chauffe à 400 °C pour rendre la réaction totale.

51. — Calculer le titre d'une solution commerciale de gaz chlorhydrique sachant que 100 cm³ de cette solution laissent dégager un volume de gaz chlorhydrique égal à 20 l, mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

On appelle *titre* le nombre de molécules-grammes d'acide chlorhydrique par litre de solution.

52. — Quelle masse de zinc faut-il attaquer par l'acide chlorhydrique pour préparer 8,4 l d'hydrogène ? Calculer la masse de chlorure de zinc formé.

★ **53.** — On traite 100 cm³ d'une eau salée par un excès de nitrate d'argent. Le précipité obtenu lavé et séché pèse 14,35 g. Calculer la masse de chlorure de sodium contenu dans 1 litre de la solution.

54. — On expose à la lumière solaire diffuse un mélange de chlore et d'hydrogène ; on termine la réaction à la lumière solaire vive; on dissout le gaz formé et il reste un résidu gazeux incolore qui occupe le 1/3 du volume initial. La solution traitée par un excès de nitrate d'argent donne un précipité qui, lavé et séché, pèse 25,6 g. Calculer le volume de gaz chlorhydrique formé, ainsi que la composition et le volume du mélange initial.

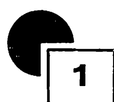
55. — Dans 10 cm³ d'une solution contenant 40 g de soude par litre, on ajoute jusqu'à virage au rose de l'hélianthine une solution chlorhydrique; il en faut 12,5 cm³ pour obtenir le virage. Calculer le titre de cette solution et la masse de chlorure d'argent précipité par un litre de cette solution.

Prendre la définition du titre donnée dans l'exercice 51.

CHAPITRE XII

SOUDE NaOH = 40

1. Propriétés basiques.
2. Préparations.



PROPRIÉTÉS BASIQUES

■ **106. Propriétés physiques.** — La soude est un solide blanc que l'on trouve dans le commerce sous trois aspects : pastilles de soude, paillettes de soude (ou plaques), bâtons de soude.

La soude, chauffée, fond à 320 °C. Elle est plus dense que l'eau; sa densité est 2,1.

La soude est trés soluble dans l'eau; cette dissolution s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. Un thermomètre placé dans l'eau indique une forte élévation de température au cours de la dissolution.

La soude solide est utilisée comme *desséchant* des gaz ou des mélanges gazeux. Très avide d'eau, elle absorbe la vapeur d'eau qui se condense à son contact et donne une solution de soude : on dit que la *soude est déliquescente*.

Une solution de soude placée sur les doigts rend la peau très lisse; elle attaque les tissus : on dit qu'elle est *caustique*.

■ **107. Stabilité.** — La soude est un corps très stable : chauffée, elle fond puis se volatilise sans se décomposer.

■ **108. Caractères basiques.** — 1° ***La soude est un électrolyte.*** *Fondue*, elle conduit le courant électrique : du sodium fondu apparaît à la cathode et surnage; à l'anode il y a dégagement d'oxygène. Cette électrolyse est utilisée industriellement pour la préparation du sodium.

Dissoute, son électrolyse donne de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode : préparation de l'hydrogène.

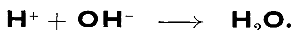
On interprète cette électrolyse en admettant la décomposition de la soude en deux ions : l'ion sodium $\mathbf{Na^+}$ et l'ion oxhydrile $\mathbf{OH^-}$. Ce dernier au contact de l'anode donnerait un radical **OH** qui n'est pas stable et se détruirait : $2\,\mathbf{OH} \longrightarrow \mathbf{H_2O} + \frac{1}{2}\mathbf{O_2}\nearrow$.

2° ***La soude réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner un sel et de l'eau.*** — Cette réaction a déjà été étudiée à propos de l'acide chlorhydrique :



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O.$$

Nous avons signalé son interprétation dans l'hypothèse ionique : les ions H^+ de l'acide réagissent sur les ions OH^- de la soude pour former de l'eau :



$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O.$$

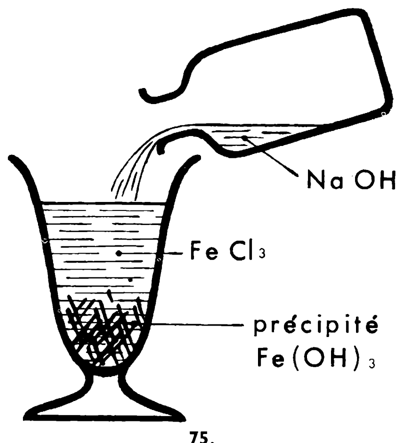
3° ***La soude réagit sur les oxydes des éléments non métalliques qui sont des anhydrides d'acide.*** — Si on fait barboter un courant de gaz sulfureux dans une solution de soude, le gaz est absorbé et il y a formation d'un composé, le sulfite de sodium. De même, on utilise la soude pour absorber le gaz carbonique ou anhydride carbonique CO_2 : on obtient du carbonate de sodium, Na_2CO_3. Avec la silice SiO_2 on obtient un silicate soluble Na_2SiO_3 (liqueur des cailloux).

4° ***La soude agit sur les indicateurs colorés.*** — La soude colore en rouge violet la *phtaléine du phénol*.

Elle fait virer au bleu la *teinture de tournsol* colorée en rouge par acide.

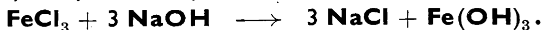
Elle colore en jaune *l'hélianthine* rosie par un acide.

Cette dernière propriété peut s'interpréter par une variation de la concentration en ions H^+ qui diminue lorsqu'on ajoute de la soude (elle augmente au contraire si on ajoute un acide).



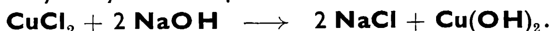
75.

5° ***Action sur les sels.*** — Versons dans un verre (*fig.* 75) une solution de chlorure ferrique et ajoutons de la soude : un précipité d'hydroxyde ferrique, de couleur rouille, apparaît :



$$FeCl_3 + 3\,NaOH \longrightarrow 3\,NaCl + \underline{Fe(OH)_3}\downarrow.$$

Le chlorure cuivrique en solution donne aussi, avec la soude, un précipité d'hydroxyde cuivrique :



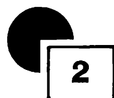
$$CuCl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaCl + \underline{Cu(OH)_2}\downarrow.$$

La soude provoque donc la précipitation des hydroxydes insolubles.

■ **109. Action sur le chlore.** — Nous avons déjà vu que le chlore réagit sur une solution étendue de soude pour donner de l'eau de Javel :



$$Cl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow \underbrace{NaClO + NaCl}_{\text{eau de Javel.}} + H_2O.$$

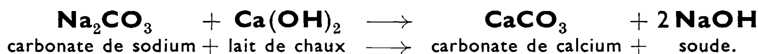


PRÉPARATIONS INDUSTRIELLES

■ **110. Préparation de la soude.** — La soude est un produit industriel obtenu par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium. Dans la solution de chlorure de sodium, il y a des ions **Cl^-** et des ions **Na^+**; les premiers vont à l'anode, perdent leur charge négative et du chlore se dégage. Les ions sodium vont à la cathode où il se produit des phénomènes complexes : on observe un dégagement d'hydrogène.

On concentre la solution obtenue jusqu'à consistance sirupeuse : le chlorure de sodium non détruit se dépose presque complètement et la concentration se poursuit une vingtaine d'heures. On coule sur une table de marbre ou dans des lingotières.

Un deuxième procédé, très utilisé en France, consiste dans la *caustification du carbonate de sodium* par un lait de chaux. On opère entre 85 et 100 °C ·



$$\mathbf{Na_2CO_3} + \mathbf{Ca(OH)_2} \longrightarrow \mathbf{CaCO_3} + 2\,\mathbf{NaOH}$$

carbonate de sodium + lait de chaux ⟶ carbonate de calcium + soude.

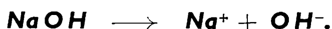
Le carbonate de calcium, insoluble, précipite. On filtre et la solution de soude est concentrée. La soude est ensuite fondue et coulée.

■ **111. Usages.** — La soude est utilisée dans l'industrie des savons, des détergents. La fabrication des textiles artificiels en consomme également une quantité importante.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

La soude est un solide blanc très soluble dans l'eau; sa dissolution dégage une grande quantité de chaleur. Son affinité pour l'eau en fait un desséchant.

La soude est le type des ***bases.*** *C'est un électrolyte. Elle réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner un sel et de l'eau. Elle colore l'hélianthine en jaune, le tournesol en bleu, la phtaléine en rouge violet. On interprète ces réactions par l'hypothèse de la* ***dissociation ionique :***



$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-.$$

Avec le chlore, on obtient de l'eau de Javel.

★ EXERCICES ★

56. — On électrolyse 585 kg de chlorure de sodium dissous; quel est le nombre de molécules-gramme correspondant? Quelle masse de soude pourrait-on obtenir par électrolyse totale?

57. — Une solution commerciale de soude contient 10 molécules-gramme de soude par litre; on l'étend 10 fois et on prélève 20 cm^3 de la solution étendue que l'on neutralise par 15 cm^3 de solution d'acide sulfurique. Calculer le titre de la solution sulfurique (nombre de molécules-gramme par litre).

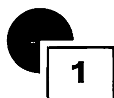
58. — Quel volume d'une solution d'acide chlorhydrique contenant $\frac{1}{10}$ mole par litre faut-il utiliser pour neutraliser 100 cm^3 d'une solution de soude à 8 g par litre?

59. — Pourquoi appelle-t-on quelquefois la solution de silicate de sodium, la liqueur des cailloux?

CHAPITRE XIII

CHAUX

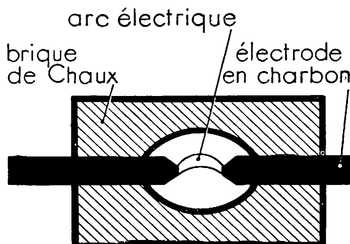
1. Propriétés basiques.
2. Préparation.



PROPRIÉTÉS BASIQUES

■ **112. Chaux vive et chaux éteinte.** — Le calcium **Ca** peut brûler dans l'oxygène : on obtient un ***oxyde de calcium*** **CaO** appelé communément ***chaux vive.*** Cet oxyde de calcium absorbe facilement l'eau en donnant un ***hydroxyde de calcium*** $Ca(OH)_2$ appelé ***chaux éteinte.***

■ **113. Propriétés de la chaux vive.** — La chaux vive est un solide blanc, de densité 3. Elle est très dure.



76. Four à arc.

C'est une substance qui ne fond qu'à 2 600° : elle est réfractaire, ce qui la fait utiliser pour la construction des fours électriques à arc (*fig. 76*).

La chaux vive est un oxyde très stable, indécomposable par la chaleur.

La chaux vive est réduite par le carbone qui se combine au calcium après avoir enlevé l'oxygène; on obtient du carbure de calcium. Cette réduction n'est possible que vers 2 500° à 3 000° dans l'arc électrique.



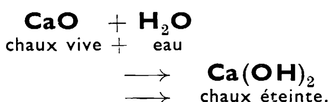
$$CaO + 3C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

chaux + carbone ⟶ carbure de calcium + oxyde de carbone.

Cette réduction est très importante car la décomposition par l'eau du carbure de calcium donne de l'acétylène.

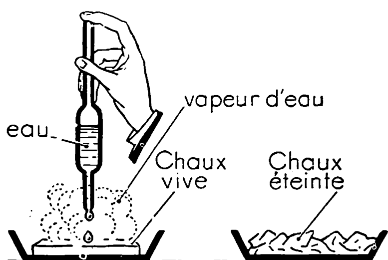
■ **114. Action de l'eau.** — De l'eau versée goutte à goutte sur un morceau de chaux vive provoque un boursouflement : la chaux se fendille et tombe en poussière (*fig. 77*). En même temps, l'eau se vapo-

rise en partie, par suite du dégagement de chaleur au cours de la réaction. La chaux vive s'est combinée à l'eau pour donner de la ***chaux éteinte.***



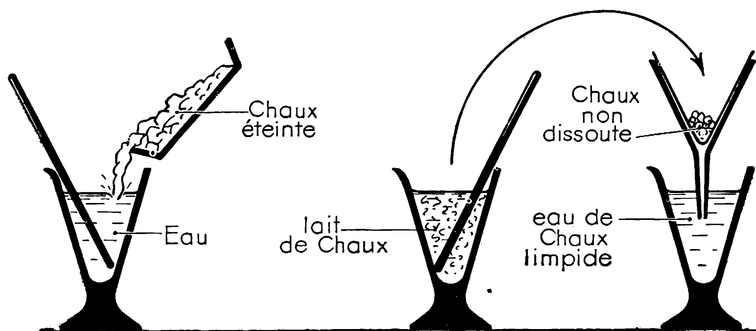
$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

chaux vive + eau ⟶ chaux éteinte.



77.

La chaux éteinte peut se délayer dans l'eau en formant un liquide blanchâtre, appelé ***lait de chaux.*** En filtrant ce lait de chaux, on obtient une solution incolore de chaux éteinte : c'est l'***eau de chaux*** (*fig. 78*).



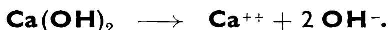
78. Préparation de l'eau de chaux.

■ **115. Caractères basiques de la chaux.** — La chaux éteinte est une poudre blanche, de densité 2,2. L'eau en dissout 1,5 g par litre, en donnant l'eau de chaux.

La chaux éteinte présente les mêmes caractères basiques que la soude.

1° ***Électrolyse.*** — L'eau de chaux est un électrolyte, bien que moins bonne conductrice que la soude. Il y a décomposition : de l'hydrogène se dégage à la cathode et de l'oxygène à l'anode.

La chaux est donc *ionisée :*



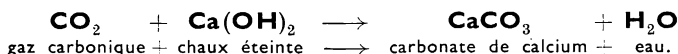
$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2\,OH^-.$$

2° ***Action sur l'acide chlorhydrique.*** — L'eau de chaux réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner un sel : le chlorure de calcium, et de l'eau.



$$Ca(OH)_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,H_2O + CaCl_2.$$

3° ***Action sur les anhydrides d'acide.*** — Le gaz carbonique CO_2 est absorbé par l'eau de chaux, il forme une pellicule blanchâtre de carbonate de calcium. De l'eau de Seltz versée dans de l'eau de chaux donne un précipité de carbonate de calcium.



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

gaz carbonique + chaux éteinte ⟶ carbonate de calcium + eau.

Cette action du gaz carbonique sur l'eau de chaux est utilisée comme caractère analytique du gaz carbonique. C'est par cette réaction qu'on explique la prise des mortiers. Le mortier est obtenu en mélangeant de la chaux éteinte, du sable et de l'eau; au contact du gaz carbonique de l'air, il se forme du carbonate de calcium et le mortier fait prise. Le sable ne joue qu'un rôle mécanique, en assurant une porosité suffisante; de plus il empêche un « retrait » trop grand, c'est-à-dire une diminution de volume notable au moment de la prise du mortier.

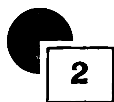
4° ***Action sur les réactifs colorés.*** — Comme la soude, la chaux colore en rouge la phtaléine du phénol, en bleu le tournesol, et en jaune l'hélianthine.

■ **116. Action sur le chlore.** — Le chlore, passant sur de la chaux éteinte donne du chlorure de chaux, corps solide de propriétés analogues à celles de l'eau de Javel. C'est une analogie de plus avec la soude.

■ **117. Usages.** — La chaux a de gros débouchés industriels : extraction de l'ammoniac de ses sels, purification des jus sucrés, désinfection des locaux, lutte contre les parasites des arbres, fabrication du chlorure de chaux, mais c'est comme liant dans les mortiers que la chaux trouve son usage le plus important.

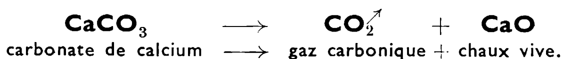
Les chaux hydrauliques contiennent 10 à 30 % d'argile, elles font prise sous l'eau.

Les ciments contiennent de 20 à 40 % de silice, de l'alumine et parfois des oxydes de fer.



PRÉPARATIONS

■ **118. Fours à chaux.** — Chauffons fortement un bâton de craie *carrée* qui est du calcaire $CaCO_3$ ou carbonate de calcium : son poids diminue et il est visible que son volume a diminué. Il s'est produit la décomposition suivante, dégagement de gaz carbonique et formation de chaux vive :

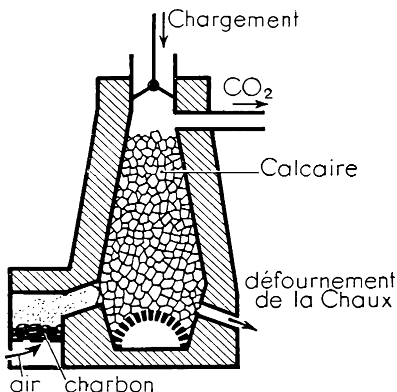


$$CaCO_3 \longrightarrow CO_2\nearrow + CaO$$

carbonate de calcium ⟶ gaz carbonique + chaux vive.

Cette réaction est utilisée pour la préparation industrielle de la chaux dans les fours à chaux (*fig.* 79). On y calcine à 1 000° des pierres calcaires ou pierres à chaux.

La chaux vive obtenue est pulvérisée puis livrée directement dans le commerce ou transformée en ciment.



79. Four à chaux.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*La **chaux vive** CaO s'obtient par calcination du carbonate de calcium. C'est un solide blanc, très dur, réfractaire. Oxyde très stable, la chaux est cependant réduite par le carbone au four électrique pour donner du carbure de calcium.*

*La **chaux éteinte** $Ca(OH)_2$ s'obtient par action de l'eau sur la chaux vive. Elle est peu soluble dans l'eau : sa solution est l'eau de chaux.*

*La chaux éteinte est un **électrolyte;** elle réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner un sel et de l'eau. Elle colore l'hélianthine en jaune, le tournesol en bleu, la phtaléine en rouge violet. Avec le chlore, on obtient du chlorure de chaux, analogue à l'eau de Javel.*

★ EXERCICES ★

60. — De l'air sec contient 3/10 000 de son volume, de gaz carbonique; on fait passer 10 litres de cet air (mesurés dans les conditions normales) sur des tubes contenant de la chaux vive. Quelle est l'augmentation de masse de ces tubes?

61. — Quel poids de chaux vive obtient-on par calcination d'une tonne de calcaire à 10 % d'impuretés?

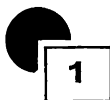
62. — Calculer le nombre de moles de chaux vive de masse 84 kg. En déduire le poids d'eau nécessaire pour les transformer complètement en chaux éteinte.

63. — A 10 cm³ d'eau de chaux additionnés de phtaléine on ajoute jusqu'à décoloration d'une solution d'acide chlorhydrique contenant 1/50 mole par litre. On utilise 40 cm³ de cette solution; calculer le nombre de moles de chaux éteinte dans un litre d'eau de chaux. Quelle est la masse de chaux vive qui leur correspond?

CHAPITRE XIV

ACIDES ET BASES

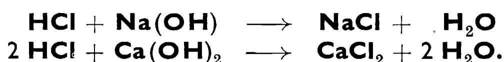
1. La neutralisation, réaction fondamentale.
2. Fonction acide.
3. Fonction base.



LA NEUTRALISATION, RÉACTION FONDAMENTALE

■ **119. Neutralisation ou salification.** — L'action de l'acide chlorhydrique sur la soude est le point de départ de la définition des acides et des bases. C'est une réaction fondamentale qu'il convient d'analyser avec soin.

Écrivons les formules de réaction de la solution chlorhydrique sur la soude et sur la chaux :



$$HCl + Na(OH) \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$2\,HCl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Nous remarquons :

1° L'acide chlorhydrique contient de l'hydrogène.

2° La soude et la chaux renferment un groupement d'atomes **OH** : on donne le nom de radical à un tel groupe qui se rencontre dans plusieurs composés; ici c'est le ***radical oxhydrile.***

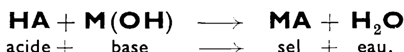
3° Au cours de la réaction, il y a eu ***combinaison de l'hydrogène de l'acide avec l'oxhydrile de la soude*** ou de la chaux, pour former de l'eau. C'est la ***neutralisation.***

4° Il y a eu formation d'un composé métallique appelé *sel* dont la formule s'obtient par substitution du métal à l'hydrogène de l'acide. Pour cette raison, on appelle aussi cette réaction une salification.

De nombreux corps contenant de l'hydrogène réagissent sur la soude comme le fait l'acide chlorhydrique; on les désigne par le terme générique : ***acide. Ce sont des acides.*** Nous rencontrerons l'acide sulfhydrique H_2S, l'acide sulfureux H_2SO_3, l'acide sulfurique H_2SO_4. Nous pourrons leur attribuer la formule schématique **HA, A** étant un atome ou groupe d'atomes (radical acide).

D'autres corps se comportent comme la soude ou la chaux vis-à-vis de l'acide chlorhydrique; leur formule renferme toujours le radical oxhydrile (**OH**) le plus souvent combiné à un métal. Citons la magnésie **Mg(OH)**$_2$, la potasse **K(OH)**. Nous les appellerons des ***bases*** et leur attribuerons une formule schématique : **M(OH)**.

La neutralisation devient alors :



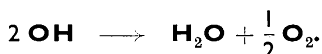
$$\mathbf{HA + M(OH) \longrightarrow MA + H_2O}$$
$$\text{acide} + \text{base} \longrightarrow \text{sel} + \text{eau.}$$

■ **120. Électrolyse des acides et des bases solubles.** — Les acides et les bases ont une propriété commune : dissous dans l'eau, ils rendent l'eau conductrice et subissent une décomposition chimique lors du passage du courant. Ce sont des *électrolytes*. Nous allons retrouver le rôle important de l'hydrogène et du radical oxhydrile.

Électrolysons un acide, **HCl** ou en général **HA** : *l'hydrogène se dégage toujours à la cathode*, le chlore ou le radical **A** allant à l'anode où il peut y avoir ensuite des réactions complexes.

▶ *Un acide, par électrolyse, donne directement de l'hydrogène à la cathode.*

Électrolysons la soude **Na(OH)** ou toute autre base soluble **M(OH)**. Le radical (**OH**) va à l'anode, mais, instable, se décompose en oxygène et eau :



$$\mathbf{2\,OH \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2.}$$

Le métal M va à la cathode où il peut quelquefois attaquer l'eau comme c'est le cas du sodium et du calcium.

▶ *Une base, par électrolyse, donne à l'anode de l'oxygène provenant de la décomposition de deux oxhydriles* OH.

On peut interpréter l'ensemble des propriétés signalées dans ce paragraphe et dans le paragraphe précédent par l'hypothèse de la dissociation ionique des acides et des bases en solution.

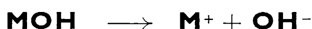
Un acide en solution est ionisé selon le schéma :



$$\mathbf{HA \longrightarrow H^+ + A^-.}$$

Les propriétés communes aux acides sont tout naturellement celles des ions **H**$^+$.

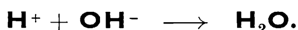
Une base en solution est ionisée selon la formule :



$$\mathbf{MOH \longrightarrow M^+ + OH^-}$$

et les propriétés communes aux bases sont celles des ions **OH**$^-$.

La neutralisation d'un acide par une base se ramène donc à la formation d'une molécule d'eau à partir des ions **H**$^+$ et **OH**$^-$:



$$\mathbf{H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O.}$$

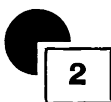
Par contre les caractères propres à chaque acide ou à ses sels, comme par exemple les réactions de précipitation, sont dus aux ions **A**$^-$: ils dépendent de la nature de ces ions.

■ **121. Action sur les indicateurs colorés.** — Rappelons une nouvelle fois les actions antagonistes des acides et des bases dans le tableau suivant.

	Hélianthine	Tournesol	Phtaléine
ACIDE	Rose	Rouge	Incolore
BASE	Jaune	Bleu	Rouge violet

Certains acides, comme l'acide carbonique, ne font pas virer au rose l'hélianthine et colorent le tournesol en rouge vineux au lieu du rouge pelure d'oignon que donne l'acide chlorhydrique. On les qualifie d'*acides faibles*.

■ **122. Fonction chimique.** — Il est naturel de chercher à rassembler dans une même catégorie *des corps ayant des propriétés chimiques communes;* on dit qu'*ils ont même fonction chimique*. C'est ce que nous venons de faire pour les acides et pour les bases. Pour définir la fonction, il suffit d'énumérer ces propriétés communes. Remarquons que nous avons déjà classé les corps simples en métaux et métalloïdes : on peut considérer la fonction métal et la fonction métalloïde.



FONCTION ACIDE

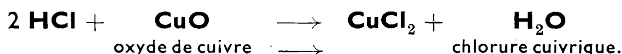
■ **123. Définition.** — On appelle acides des corps qui possèdent les propriétés suivantes, lorsqu'ils sont en solution étendue :

1° *Ce sont des électrolytes, donnant par décomposition de l'hydrogène à la cathode. Leur molécule contient donc toujours de l'hydrogène.*
En solution, ils sont ionisés et donnent toujours des ions $\mathbf{H^+}$.

2° *Ils réagissent sur la soude pour donner un sel et de l'eau.*

3° *Ils décolorent la phtaléine, colorent en rouge le tournesol* et *souvent l'hélianthine en rose.*

4° *Ils attaquent de nombreux oxydes métalliques en donnant un sel et de l'eau* :

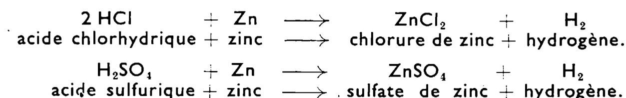


$$2\,\mathbf{HCl} + \mathbf{CuO} \longrightarrow \mathbf{CuCl_2} + \mathbf{H_2O}$$

oxyde de cuivre ⟶ chlorure cuivrique.

5° Souvent *ils attaquent les métaux* comme le zinc, le fer, l'aluminium et le magnésium. On obtient encore un sel et un dégagement d'hydrogène (exception faite pour l'acide azotique ou nitrique HNO_3).

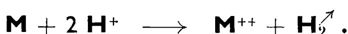
● EXEMPLES :



$$2\,HCl + Zn \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
acide chlorhydrique + zinc ⟶ chlorure de zinc + hydrogène.

$$H_2SO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$
acide sulfurique + zinc ⟶ sulfate de zinc + hydrogène.

Cette action sur les métaux peut aussi s'interpréter par l'ionisation : le métal et l'ion H^+ échangent leurs charges; par exemple dans le cas d'un métal bivalent, dont le sel donnera en solution les ions M^{++} :



$$M + 2\,H^+ \longrightarrow M^{++} + H_2 \nearrow.$$

6° Les solutions très étendues ont une saveur aigrelette appelée d'ailleurs *saveur acide*.

■ **124. Hydracides et oxacides. Nomenclature.** — Quelques acides ne contiennent pas d'oxygène : on les appelle des ***hydracides.*** En dehors de l'acide chlorhydrique **HCl**, nous rencontrerons l'acide sulfhydrique H_2S. Le suffixe *hydrique* est accolé au nom du métalloïde, quelquefois modifié pour une phonétique plus agréable (sulfhydrique et non soufrhydrique). Le nom de leurs sels s'obtient en remplaçant le suffixe ***hydrique*** par le suffixe ***ure***. Chlor*hydrique*, chlor*ure*; sulf*hydrique*, sulf*ure* (Na_2S, sulfure de sodium).

D'autres acides, beaucoup plus nombreux, renferment de l'oxygène. On les appelle des ***oxacides.***

Leur nomenclature utilise les suffixes *eux* ou *ique*. Le suffixe *ique* est employé lorsqu'il n'y a qu'un seul acide dérivé du métalloïde, ou s'il y en a deux, pour désigner l'acide le plus oxygéné. Le suffixe *eux* désigne l'acide le moins oxygéné. Dans leurs sels, le suffixe ***ate*** remplace le suffixe ***ique*** de l'acide, tandis que le suffixe ***ite*** se substitue au suffixe ***eux.***

ACIDES		SELS
acide sulfureux	H_2SO_3	sulfites
acide sulfurique	H_2SO_4	sulfates
acide nitrique	HNO_3	nitrates
acide carbonique	H_2CO_3	carbonates

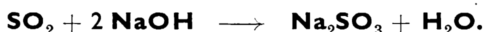
■ **125. Anhydrides d'acides.** — Les oxacides peuvent être considérés comme résultant de l'union avec l'eau de certains oxydes que l'on nomme pour cette raison des ***anhydrides d'acides.*** Ce sont des oxydes d'éléments non métalliques comme :

l'anhydride sulfureux SO_2 donnant l'acide sulfureux H_2SO_3.

l'anhydride sulfurique SO_3 donnant l'acide sulfurique H_2SO_4.

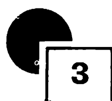
Quelquefois, ce sont des oxydes métalliques très oxygénés, comme l'anhydride permanganique Mn_2O_7 donnant l'acide permanganique $HMnO_4$ et le permanganate de potassium $KMnO_4$.

▶ *Ces anhydrides réagissent sur la soude pour donner un sel et de l'eau.*



$$SO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O.$$

¶ **Remarque :** Il arrive souvent que l'anhydride d'acide seul est connu, l'acide n'étant qu'hypothétique. C'est le cas des acides carbonique et sulfureux et aussi des acides siliciques correspondant à la silice SiO_2.



FONCTION BASE

■ **126. Définition.** — On appelle ***bases*** des substances qui possèdent les propriétés suivantes :

1° *Les bases solubles sont des électrolytes qui par décomposition donnent à l'anode de l'oxygène provenant de la destruction du radical oxhydrile* (OH) *instable.*

Les bases, en solution, sont ionisées et donnent toujours des ions OH^- *(ions oxhydriles).*

2° *Les bases réagissent sur l'acide chlorhydrique en donnant un sel et de l'eau.*

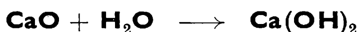
3° *Les bases colorent l'hélianthine en jaune, le tournesol en bleu, la phtaléine en rouge violet.*

4° *Les bases solubles sont* caustiques *et attaquent les tissus cellulaires.*

■ **127. Hydroxydes et oxydes basiques.** — Les bases sont toutes des ***hydroxydes :***

NaOH hydroxyde de sodium, $Al(OH)_3$ hydroxyde d'aluminium, etc.

On peut les considérer comme dérivant de la combinaison de l'eau avec des *oxydes métalliques*. Cette combinaison a effectivement lieu dans certains cas :

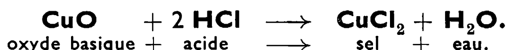


$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

mais, le plus souvent, elle ne se produit pas.

Nous définirons cependant les oxydes basiques, même s'ils ne se combinent pas à l'eau pour donner des bases :

▶ *Un oxyde est basique si par action de l'acide chlorhydrique ou de tout autre acide il donne uniquement un sel et de l'eau.*



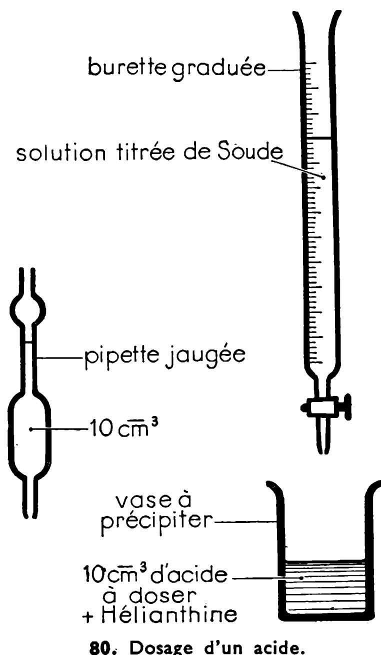
$$CuO + 2\,HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2O.$$

oxyde basique + acide ⟶ sel + eau.

¶ **Remarque :** La solution du gaz ammoniac NH_3 dans l'eau a des propriétés basiques. On peut supposer qu'elle contient la base NH_4OH non isolée.

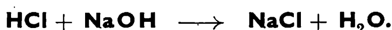
Le radical NH_4 joue le rôle d'un métal ; on l'appelle le radical ammonium, et l'ammoniaque est l'hydroxyde d'ammonium.

◇ **128. Dosage des acides et des bases.** — En dehors de l'application théorique à la définition des acides et des bases, la neutralisation a reçu une application pratique importante : le dosage des acides ou *acidimétrie* et le dosage des bases ou *alcalimétrie*. Nous envisagerons seulement le *dosage volumétrique* qui se ramène à des mesures de volumes. Dans un cas comme dans l'autre, on utilise des *solutions titrées*. On appelle ainsi des solutions d'acides ou de bases contenant une quantité connue de composé : le titre de la solutilon est le nombre de moles par litre de solution. Nous admettrons que l'on sait réaliser avec précision de telles solutions sans décrire ici les procédés employés.



80. Dosage d'un acide.

Donnons un exemple : soit à titrer une solution d'acide chlorhydrique avec une solution de soude de titre connu. Nous prélevons au moyen d'une pipette jaugée (*fig. 80*) 10 cm^3 de la solution à titrer que nous versons dans un vase à précipités. La solution de soude de titre connu est placée dans une burette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes. Pour déceler la fin de la neutralisation nous ajoutons à l'acide un indicateur coloré : une goutte d'hélianthine par exemple. L'hélianthine est rose pâle. Nous versons la soude goutte à goutte jusqu'à ce qu'une goutte provoque le virage au jaune de l'hélianthine : la solution qui était acide jusque-là devient basique. Nous pouvons ainsi déterminer à une goutte près, soit 1/20 de cm^3, le volume de la solution de soude nécessaire pour neutraliser exactement les 10 cm^3 de la solution acide. Supposons que l'on ait trouvé 12 cm^3 d'une solution contenant 1 molécule-gramme de soude par litre. Soit τ le titre cherché de la solution acide, ou nombre de moles d'acide par litre. Dans 10 cm^3 de solution acide il y a $\frac{\tau}{100}$ moles : dans 12 cm^3 de la solution de soude il y a $\frac{12}{1\,000}$ moles. Or d'après la réaction



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O.$$

la soude et l'acide réagissent molécule à molécule. On peut écrire l'égalité

$$\frac{\tau}{100} = \frac{12}{1\,000}.$$

$\tau = 1{,}2$. La solution d'acide chlorhydrique contient 1,2 mole d'acide par litre. Si on veut calculer le poids de gaz chlorhydrique dissous, il suffit de multiplier le poids moléculaire par 1,2 soit $36{,}5 \times 1{,}2 = 43{,}8$ g. Déterminons

le volume de gaz chlorhydrique dissous, volume mesuré dans les conditions normales : une molécule-gramme occupe 22,4 l; le volume cherché est donc :

$$22{,}4 \times 1{,}2 = 26{,}88 \text{ l.}$$

◀ RÉSUMÉ ▶

La neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude est une réaction fondamentale : c'est le point de départ de la définition des ***acides*** *et des* ***bases.***

Des corps possèdent une même fonction chimique lorsqu'ils ont en commun certaines propriétés dont l'énumération sert à définir la fonction.

La ***fonction acide*** *est définie par les propriétés suivantes :*

1° Les acides sont des électrolytes qui donnent un dégagement d'hydrogène à la cathode. Leurs solutions dans l'eau contiennent des ions H^+.

2° Les acides réagissent sur la soude pour donner un sel et de l'eau.

3° Les acides décolorent la phtaléine, colorent le tournesol en rouge et souvent l'hélianthine en rose.

4° Ils donnent des sels avec les oxydes métalliques.

5° Souvent, ils attaquent le zinc, le fer, l'aluminium en donnant un sel et de l'hydrogène.

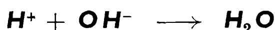
La ***fonction base*** *est caractérisée par les propriétés suivantes :*

1° Les bases solubles sont des électrolytes : le radical OH *va à l'anode et s'y décompose en oxygène et eau. Leurs solutions dans l'eau contiennent des ions oxhydriles* OH^-.

2° Les bases réagissent sur l'acide chlorhydrique en donnant un sel et de l'eau.

3° Les bases colorent l'hélianthine en jaune, le tournesol en bleu et la phtaléine en rouge violet.

La neutralisation d'un acide par une base correspond à la réaction des ions H^+ *de l'acide sur les ions* OH^- *de la base pour former de l'eau :*



$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

CHAPITRE XV

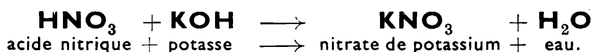
SELS

■ **129. Définition d'un sel.** — C'est toujours à la réaction d'un acide sur une base que nous reviendrons :



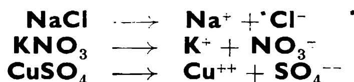
▶ *Un sel est un corps électrolysable qui provient de la réaction d'un acide sur une base avec élimination d'eau.*

• *EXEMPLE* : le nitrate de potassium provient de la réaction suivante :



Dans l'électrolyse d'un sel, le métal apparaît à la cathode. Mais il peut être masqué par suite d'une réaction secondaire sur l'eau.

Puisque la solution d'un sel dans l'eau est un électrolyte, nous sommes conduits à admettre que le sel en solution est ***ionisé.*** Il donne un ou plusieurs cations métalliques, l'avion provenant de l'acide :



■ **130. Formule des sels et valence des métaux.** — La formule d'un sel se déduit de la formule de l'acide correspondant par substitution d'un métal à l'hydrogène. Mais il suffit de regarder la formule de quelques sels pour s'apercevoir qu'un atome de métal remplace un nombre d'atomes d'hydrogène variable avec la nature du métal. Ce nombre d'atomes d'hydrogène est la *valence* du métal déjà définie au § 88.

Dans le chlorure de sodium, **NaCl,** un atome de sodium s'est substitué à un atome d'hydrogène; la valence du sodium est 1. *Le sodium est univalent.*

La formule du sulfate de calcium étant $CaSO_4$, un atome de calcium s'est substitué à 2 atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique H_2SO_4; la valence du calcium est 2. *Le calcium est bivalent.*

Inversement, la valence d'un métal étant connue, il est facile de déterminer la formule d'un sel de ce métal avec un acide de formule connue. Par exemple, l'aluminium ayant comme valence 3, l'acide sulfurique ayant comme formule H_2SO_4, le sulfate d'aluminium se formulera $Al_2(SO_4)_3$ deux atomes d'aluminium remplaçant ainsi 6 atomes d'hydrogène.

■ **131. Sels des polyacides.** — L'acide sulfurique contient deux atomes d'hydrogène remplaçables par un métal : $\mathbf{H_2SO_4}$. On dit qu'il est ***biacide.*** Il en est de même de l'acide sulfureux, $\mathbf{H_2SO_3}$, de l'acide carbonique $\mathbf{H_2CO_3}$. Dans l'action sur la soude, on prévoit l'existence de deux sels correspondant à la substitution d'un atome ou de deux atomes d'hydrogène par du sodium.

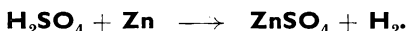
$$\mathbf{NaHSO_4} \quad \text{et} \quad \mathbf{Na_2SO_4} \quad \text{ou} \quad \mathbf{NaHCO_3} \quad \text{et} \quad \mathbf{Na_2CO_3}.$$

Effectivement, l'expérience donne deux sels avec chacun de ces acides; ils ont les formules indiquées. Les premiers $\mathbf{NaHSO_4}$ et $\mathbf{NaHCO_3}$ ont encore un hydrogène acide; ils peuvent encore réagir sur la soude. On les appelle respectivement *sulfate monosodique* et *carbonate monosodique*.

Les sels de formule $\mathbf{Na_2SO_4}$, $\mathbf{Na_2CO_3}$ sont appelés : *sulfate disodique, carbonate disodique*.

■ **132. Méthodes de préparation des sels.** — En dehors de la neutralisation d'un acide par une base, on peut obtenir un sel :

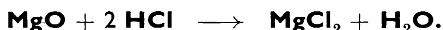
1° *Par action d'un acide sur un métal*, qu'il y ait ou non dégagement d'hydrogène. Rappelons l'action de l'acide sulfurique sur le zinc à froid :



$$\mathbf{H_2SO_4 + Zn \longrightarrow ZnSO_4 + H_2}.$$

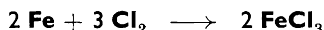
Les sels de cuivre peuvent s'obtenir, soit à froid comme le nitrate de cuivre $\mathbf{Cu(NO_3)_2}$, soit à chaud comme le chlorure cuivreux **CuCl** ou le sulfate de cuivre $\mathbf{CuSO_4}$.

2° *Par action d'un acide sur un oxyde basique* : la magnésie **MgO** se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique **HCl** :



$$\mathbf{MgO + 2\,HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O}.$$

3° *Par action d'un élément non métallique sur un métal.* Nous avons vu que le chlore se combinait aux métaux pour donner des chlorures

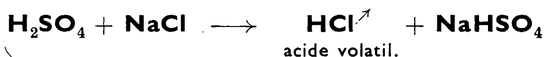


$$\mathbf{2\,Fe + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3}$$

■ **133. Réactions de double décomposition.** — Un sel peut souvent réagir sur un acide, une base ou un sel. Il y a alors *échange des ions acides ou métalliques, par suite d'une double décomposition* entre les corps en présence.

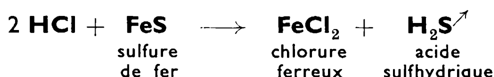
1° ***Action d'un acide sur un sel.*** — En général un acide non volatil comme *l'acide sulfurique chasse les acides plus volatils que lui* dans les conditions de l'expérience. On utilise ces réactions dans la préparation de nombreux acides.

Rappelons la préparation de l'acide chlorhydrique :

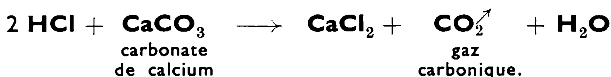


$$\mathbf{H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow \underset{\text{acide volatil.}}{HCl\nearrow} + NaHSO_4}$$

Les sulfures et les carbonates sont détruits par l'acide chlorhydrique



$$\mathbf{2\,HCl + \underset{\text{sulfure de fer}}{FeS} \longrightarrow \underset{\text{chlorure ferreux}}{FeCl_2} + \underset{\text{acide sulfhydrique}}{H_2S\nearrow}}$$

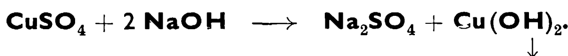


$$2\,HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + CO_2\nearrow + H_2O$$

Dans ce dernier cas, l'acide H_2CO_3 n'est pas stable et se décompose en donnant le gaz carbonique.

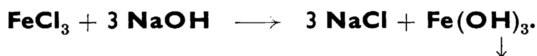
2° ***Action d'une base sur un sel.*** — De nombreux hydroxydes sont insolubles; *ils précipitent par action d'une base soluble sur un de leurs sels.*

Ajoutons de la soude à du sulfate de cuivre : l'hydroxyde de cuivre, insoluble, précipite :



$$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow.$$

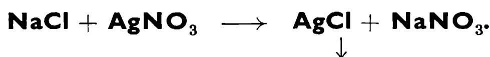
L'hydroxyde ferrique précipite dans l'action de la soude sur le chlorure ferrique :



$$FeCl_3 + 3\,NaOH \longrightarrow 3\,NaCl + Fe(OH)_3\downarrow.$$

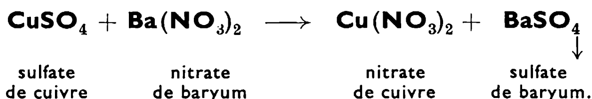
3° ***Action d'un sel sur un sel.*** — Ici encore, la réaction se produit souvent lorsque l'un des sels provenant de l'échange des métaux est insoluble.

Le chlorure d'argent **AgCl** étant insoluble, il précipite lors de la réaction du chlorure de sodium sur le nitrate d'argent :



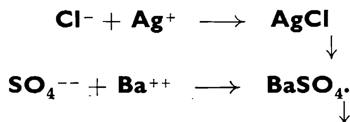
$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3.$$

Le sulfate de baryum est insoluble : il précipite dans l'action d'un sulfate sur le nitrate de baryum :



$$CuSO_4 + Ba(NO_3)_2 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + BaSO_4\downarrow$$

Ces réactions sont très utilisées pour caractériser les sels ou les acides. Ainsi, tous les chlorures solubles donnent avec le nitrate d'argent un précipité blanc de chlorure d'argent. Les sulfates donnent un précipité de sulfate de baryum avec le nitrate de baryum. Ces réactions sont en fait des réactions entre ions :



$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl\downarrow$$

$$SO_4^{--} + Ba^{++} \longrightarrow BaSO_4\downarrow.$$

¶ **Remarque :** Berthollet avait énoncé des règles concernant les réactions de double décomposition. On peut les résumer en disant que *ces réactions sont totales lorsque l'un des produits de décomposition est insoluble ou volatil.* Les exemples précédents entrent dans le cadre des règles de Berthollet. Cependant ces règles n'ont pas le caractère général indiqué par Berthollet et comportent de nombreuses exceptions.

◀ RÉSUMÉ ▶

*Un **sel** est un corps électrolysable qui provient de la réaction d'un acide sur une base avec élimination d'eau.*

*Les sels en solution dans l'eau sont **ionisés,** les cations étant toujours des ions métalliques.*

*On appelle **biacide** un composé dont la mole peut réagir sur deux moles de soude pour donner deux sels différents. L'un des sels contient alors de l'hydrogène acide : il peut encore réagir sur la soude.*

Les sels peuvent donner des réactions de double décomposition avec des acides, des bases ou d'autres sels, notamment lorsque l'un des composés obtenus est insoluble ou volatil.



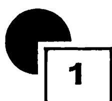
Photo Hachette.

Berthollet (1748-1822).
Portrait gravé par A. Tardieu.

CHAPITRE XVI

SOUFRE S = 32

1. Variétés allotropiques du soufre.
2. Action sur l'hydrogène et les métaux.
3. Oxydation du soufre.
4. Extraction du soufre.



VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES DU SOUFRE

■ **134. État naturel.** — On trouve le soufre ***natif***, c'est-à-dire non combiné, principalement en Sicile et en Louisiane. Il est mélangé à des matières terreuses ou gangue. Le soufre existe à l'état combiné dans de nombreux sulfures naturels, tels que la galène ou sulfure de plomb, la blende ou sulfure de zinc, les pyrites de fer; il existe dans les sulfates, tel que le sulfate de calcium dont une variété est le gypse (pierre à plâtre).

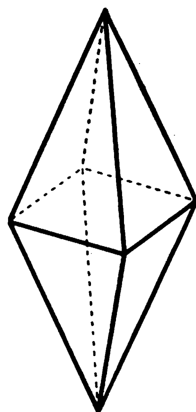
■ **135. Propriétés physiques.** — Le soufre est un solide jaune citron assez cassant; c'est un excellent isolant électrique. Chauffé, il se rompt en raison de sa mauvaise conductibilité calorifique. On entend alors des craquements ou cri du soufre.

Sa masse spécifique est voisine de 2 g/cm³.

Il fond vers 114° et bout à 444° sous la pression normale.

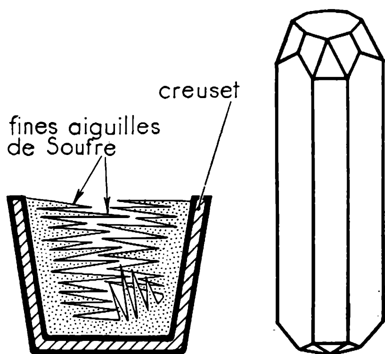
Insoluble dans l'eau, il est soluble dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole.

■ **136. Les deux variétés allotropiques du soufre cristallisé.** — Laissons évaporer une solution de soufre dans le sulfure de carbone, loin d'une flamme car les vapeurs de sulfure de carbone sont très inflammables. Il se dépose des cristaux en forme d'octaèdres (*fig. 81*).



81. Schéma d'un cristal de soufre octaédrique.

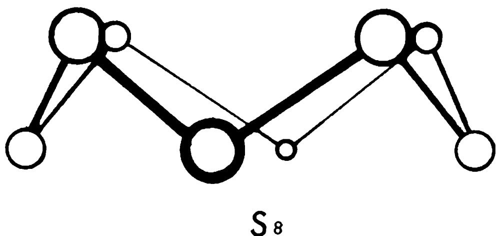
C'est le ***soufre octaédrique*** ou ***soufre*** α. On peut obtenir de très gros cristaux en suspendant un petit cristal dans une solution qui s'évapore très lentement : le cristal grossit peu à peu. Le soufre natif est octaédrique.



82. Soufre prismatique.

Après fusion du soufre dans un creuset en terre, laissons refroidir : une croûte se forme, que nous découpons et enlevons. En versant le liquide non cristallisé, il apparaît de longues aiguilles très fines tout à fait différentes des octaèdres précédents. C'est une deuxième forme cristalline du soufre : *le* ***soufre prismatique*** ou ***soufre*** β (*fig. 82*). Ces aiguilles, d'abord translucides, deviennent rapidement opaques et, si on les brise, elles donnent de très petits octaèdres : la variété β s'est, par refroidissement, transformée en variété α. Des études précises ont montré que, sous la pression atmosphérique, cette transformation se produisait à 96°. C'est un véritable ***changement d'état cristallin*** analogue à un changement d'état physique, comme la fusion.

Ces deux formes différentes sont appelées des ***variétés allotropiques.***



83. Molécule de soufre.

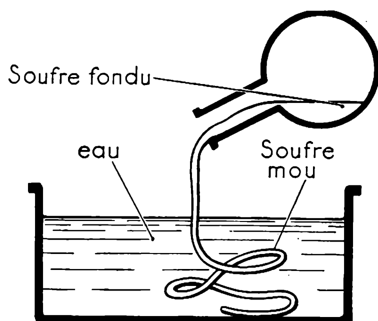
Une étude complète des cristaux de soufre α et de soufre β montre qu'ils ***sont formés de molécules*** constituées par huit atomes de soufre formant un octogone gauche (*fig. 83*). Dans ces molécules, chaque atome de soufre est relié à deux autres atomes. Nous retrouverons cette disposition dans l'étude des propriétés du soufre.

■ **137. Soufre amorphe.** — Chauffons du soufre dans un ballon : il fond, émet tout de suite de la vapeur (bien avant l'ébullition) et cette vapeur se condense sur les parties froides du tube en donnant une poudre fine appelée ***fleur de soufre.*** On en trouve dans le commerce. C'est une variété nouvelle, le ***soufre amorphe,*** qui apparaît comme un mélange, car, agitée avec le sulfure de carbone, elle ne s'y dissout qu'en faible partie.

Si nous versons dans un cristallisoir d'eau du soufre fondu et chauffé jusqu'au voisinage de sa température d'ébullition, nous obtenons

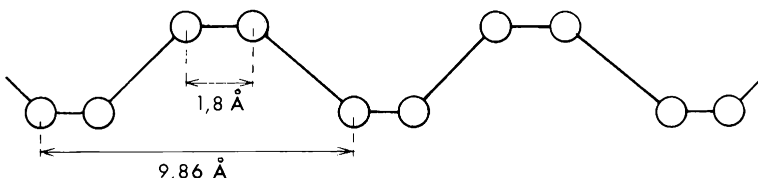
des filaments mous, légèrement élastiques (*fig. 84*). C'est le ***soufre mou,*** amorphe. Il durcit rapidement en cristallisant.

Le soufre mou ou soufre élastique a la structure représentée par la *figure 85*. Chaque atome de soufre est ici encore relié à deux autres atomes, mais en constituant des longues chaînes comprenant des atomes en nombre infiniment grand. Cette structure est en rapport étroit avec l'élasticité de cette variété.



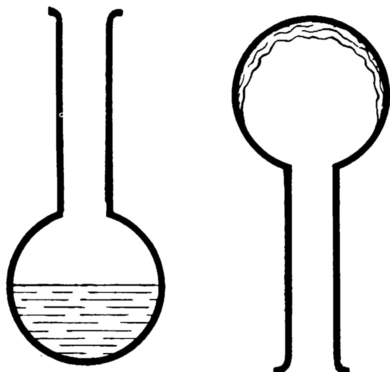
84. Préparation du soufre mou.

■ **138. Fusion du soufre.** — Si nous chauffons du soufre dans un ballon, nous obtenons vers 114° un liquide jaune clair très fluide; puis le liquide brunit, devient brun rouge et s'épaissit brusquement vers 190°,



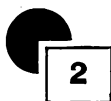
85. Structure du soufre mou.

à tel point que l'on peut retourner le ballon sans que le liquide coule (*fig. 86*). Enfin il redevient fluide mais en conservant une couleur très foncée.


86.

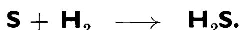
Ces phénomènes assez complexes indiquent certainement des changements de structure dans les associations d'atomes de soufre. Ces changements se manifestent d'ailleurs dans la structure du soufre mou.

Le soufre bout vers 444°. Sa vapeur a une densité variable avec la température : de 6,65 à 500 °C elle passe à 2,17 à 1 500°. La masse molaire diminue donc de 192 à 64. A 1 500° on n'a plus que des molécules S_2.



ACTION DU SOUFRE SUR L'HYDROGÈNE ET LES MÉTAUX

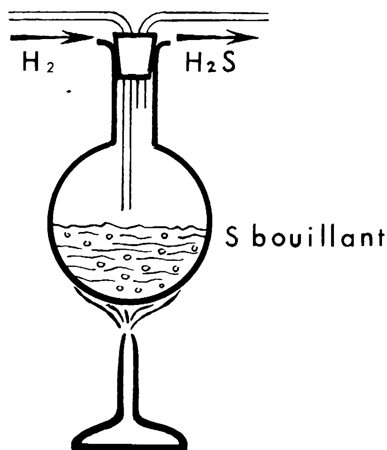
■ **139. Le sulfure d'hydrogène.** — Un courant d'hydrogène envoyé dans un ballon contenant de la vapeur de soufre (*fig. 87*) donne un gaz d'odeur fétide, le ***sulfure d'hydrogène,*** ou hydrogène sulfuré $\mathbf{H_2S}$.



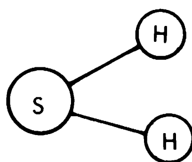
$$S + H_2 \longrightarrow H_2S.$$

La molécule de ce gaz a la structure représentée par la *figure 88.* On voit que l'atome de soufre y est relié à deux autres atomes, comme dans la molécule de soufre.

La solution de sulfure d'hydrogène dans l'eau possède des propriétés acides; on a alors un ***hydracide : l'acide sulfhydrique.***



87.



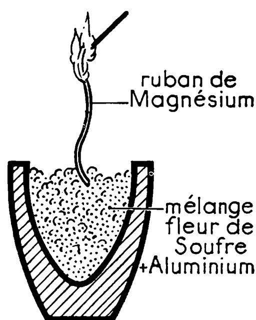
88.

■ **140. Obtention de sulfures métalliques.** — Le soufre attaque tous les métaux sauf l'or et le platine. On obtient des ***sulfures*** qui sont des sels de l'acide sulfhydrique $\mathbf{H_2S}$, de même que le chlore donnait avec les métaux des chlorures, sels de l'acide chlorhydrique. Cette action s'obtient soit en chauffant un mélange de fleur de soufre et de limaille métallique, soit par combustion du métal dans la vapeur de soufre. L'attaque à froid est insignifiante.

1° ***Action sur l'aluminium.*** — On mélange dans un creuset en terre de la fleur de soufre et de la poudre d'aluminium. On amorce la

réaction avec un ruban de magnésium enflammé (*fig. 89*). Un jet d'étincelles brillantes sort du creuset; la réaction est très vive et il se forme du sulfure d'aluminium $\mathbf{Al_2S_3}$.

On réaliserait des expériences analogues avec le magnésium et le zinc.



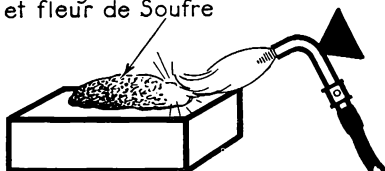
89.

2° ***Action sur le fer.*** — Mélangeons, dans les proportions indiquées par la formule **FeS,** du soufre et de la limaille de fer. Chauffons au rouge en un point le mélange étalé sur une brique, l'incandescence continue et il se produit une masse spongieuse de sulfure artificiel de fer (*fig. 90*) :



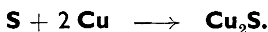
$$\mathbf{S + Fe \longrightarrow FeS.}$$

On peut encore verser de l'eau tiède sur le mélange placé dans un ballon muni d'un tube effilé (*fig. 91*). Au bout de quelques minutes la réaction s'amorce et le dégagement de chaleur provoque l'ébullition de l'eau dont la vapeur s'échappe par le tube effilé. C'est le *volcan de Lémery*.



90. Action du soufre sur la limaille de fer.

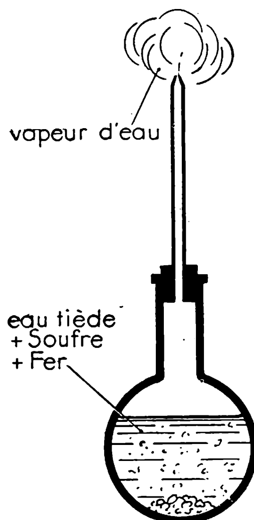
3° ***Action sur le cuivre.*** — Dans un tube à essais plaçons des fragments de soufre et vers la moitié supérieure des copeaux de tournure de cuivre. Chauffons : le soufre fond, émet des vapeurs qui noircissent le cuivre; dès que l'ébullition du soufre se produit, le cuivre brûle avec *incandescence* dans les vapeurs de soufre. Il s'est produit du sulfure de cuivre noir $\mathbf{Cu_2S}$ (sulfure cuivreux)



$$\mathbf{S + 2\,Cu \longrightarrow Cu_2S.}$$

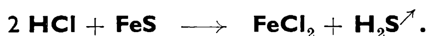
■ **141. Propriétés des sulfures.** — Le sulfure de sodium $\mathbf{Na_2S}$ est soluble dans l'eau, mais de nombreux sulfures sont insolubles dans l'eau. Ceci explique que beaucoup d'entre eux se trouvent à l'état naturel : ils constituent alors souvent des *minerais*.

Citons la *blende* **ZnS,** la *galène* **PbS,** le *cinabre* **HgS.** Les *pyrites de fer* $\mathbf{FeS_2}$ sont utilisées dans la préparation de l'acide sulfurique.

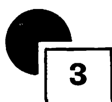


91. Volcan de Lémery.

Les sulfures sont généralement détruits par les acides avec dégagement de sulfure d'hydrogène; on prépare ce gaz au laboratoire par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer **FeS**.

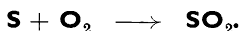


$$2\,HCl + FeS \longrightarrow FeCl_2 + H_2S\nearrow.$$



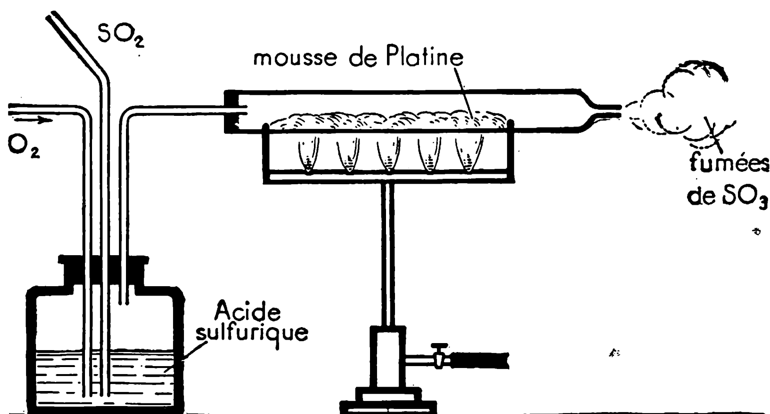
OXYDATION DU SOUFRE

■ **142. Les principaux produits d'oxydation du soufre.** — Chauffons du soufre à l'air : il s'enflamme vers 400°, avant de bouillir. Il brûle avec *une flamme bleue* et cette combustion est plus vive dans l'oxygène. On obtient du ***gaz sulfureux,*** d'odeur suffocante, provoquant la toux.



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2.$$

Remarquons qu'il se produit aussi un peu de fumées blanches d'anhydride sulfurique $\mathbf{SO_3}$.

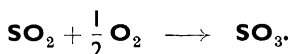


92. Action du gaz sulfureux sur l'oxygène.

Le gaz sulfureux décolore un papier imprégné de permanganate de potassium.

Faisons passer du gaz sulfureux et de l'oxygène sur de l'*amiante platinée* ou de la *mousse de platine* chauffée : d'abondantes fumées

blanches se dégagent du tube (*fig.* 92). Nous obtenons en grande quantité l'***anhydride sulfurique*** SO_3 :

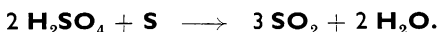


$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_3.$$

L'anhydride SO_3, dissous dans l'eau, donne l'acide sulfurique H_2SO_4, dont la présence peut être caractérisée par le précipité de sulfate de baryum $BaSO_4$, obtenu en ajoutant du nitrate de baryum à la solution.

Le soufre peut donc être oxydé en deux étapes successives : *anhydride sulfureux* puis *anhydride* ou *acide sulfurique*.

■ **143. Propriétés réductrices.** — Cette affinité du soufre pour l'oxygène en fait un ***réducteur.*** *L'acide sulfurique concentré* chauffé à l'ébullition avec des fragments de soufre est réduit : du gaz sulfureux se dégage, qui décolore le permanganate de potassium (*fig.* 93)



$$2\,H_2SO_4 + S \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,H_2O.$$



93.

L'*acide nitrique* est également réduit à l'ébullition en donnant des vapeurs rutilantes, mélange d'oxydes de l'azote.

Certains sels, comme les *nitrates*, les *chlorates* sont facilement réduits. Le nitrate de potassium, KNO_3 forme avec le soufre et le carbone la poudre noire.

Un mélange de chlorate de potassium $KClO_3$ et de fleur de soufre détone violemment sous le choc. Il faut toujours opérer sur de très faibles quantités et la sensibilité au choc est telle qu'il est recommandé de faire le mélange avec des spatules en bois et non en métal.

■ **144. Le gaz sulfureux ou anhydride sulfureux.** — C'est le principal produit obtenu dans la combustion du soufre. Gaz d'odeur suffocante, il est facile à liquéfier : on le transporte, liquide, dans des siphons de verre épais à l'intérieur desquels il règne une pression de 3 à 4 atmosphères. Il est *très soluble dans l'eau* : en introduisant quelques centimètres cubes d'eau dans une éprouvette remplie de ce gaz et retournée sur la cuve à mercure, tout le gaz s'y dissout. On peut dissoudre 50 litres de gaz sulfureux par litre d'eau.

C'est un gaz ***dense*** : $M = 64$; $d = \frac{64}{29} = 2{,}2$. On le recueille souvent par déplacement d'air, comme le chlore.

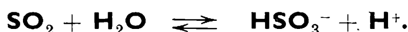
La solution de gaz sulfureux dans l'eau est acide :

1° Elle conduit le courant électrique.

2° Elle colore l'hélianthine en rose.

3° Elle donne avec la soude des sels appelés des ***sulfites.***

L'acide sulfureux aurait comme formule H_2SO_3; il n'a jamais été isolé, mais les propriétés acides précédentes s'interprètent en admettant la réaction d'ionisation suivante :

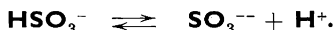


$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+.$$

L'existence des ions fait comprendre l'électrolyse; la présence des ions H^+ en quantité suffisante permet d'interpréter la coloration rose de l'hélianthine.

Enfin, avec la soude, on obtient d'abord un ***sulfite monosodique*** $NaHSO_3$.

Un excès de soude donne un autre sulfite Na_2SO_3 appelé ***sulfite disodique***, ce qui s'interprète par une deuxième ionisation :

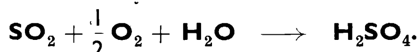


$$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{--} + H^+.$$

■ **145. Oxydation du gaz sulfureux et de sa solution.** — Nous avons déjà signalé l'oxydation catalytique du gaz sulfureux en anhydride sulfurique SO_3. La solution est plus facilement oxydable que le gaz et on obtient alors l'***acide sulfurique*** H_2SO_4.

Une solution fraîchement préparée de gaz sulfureux dans l'eau ne donne aucun précipité avec le nitrate de baryum; elle ne contient pas d'acide sulfurique.

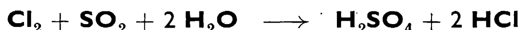
Agitons-la avec de l'air; au bout de quelques minutes, elle donnera un précipité avec le nitrate de baryum. Il s'est formé de l'acide sulfurique :



$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4.$$

On peut prévoir que les oxydants réagiront sur le gaz sulfureux ou mieux sur sa solution. Citons : l'***eau de chlore***, le ***permanganate de potassium***.

Versons de l'***eau de chlore*** dans une solution fraîche de gaz sulfureux additionnée d'un peu de chlorure de baryum; il apparaît tout de suite un précipité blanc de sulfate de baryum, décelant la présence d'acide sulfurique :



$$Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl$$

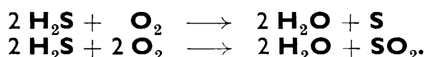
Dans une solution violette de ***permanganate de potassium*** $KMnO_4$, ajoutons une solution de gaz sulfureux; il y a *décoloration immédiate* et le liquide obtenu précipite avec le chlorure de baryum. Un papier filtre imprégné de solution de permanganate est décoloré lorsqu'on le présente à l'extrémité d'un tube à dégagement d'où s'échappe du gaz sulfureux : c'est un caractère analytique de ce gaz.

◇ **146. Propriétés décolorantes du gaz sulfureux.** — Des violettes, des roses, humides, plongées dans un flacon de gaz sulfureux sont rapidement décolorées. Ces propriétés décolorantes sont des conséquences des propriétés réductrices; la matière colorante n'est pas détruite, mais a subi des transformations. Par oxydation, on peut reproduire la coloration. Le gaz sulfureux est employé à ce titre dans le blanchiment des substances d'origine animale : laine, soie, plumes, etc... Cependant on lui préfère souvent l'eau oxygénée qui assure une décoloration plus stable.

● EXPERIENCE : Présentons à l'orifice d'un tube à essais contenant une solution d'acide chlorhydrique à l'ébullition quelques violettes décolorées par le gaz sulfureux : elles rougissent rapidement. Elles verdiraient au contact de vapeurs de gaz ammoniac. Les mêmes colorations rouges et vertes s'obtiennent à partir des violettes naturelles non décolorées. La teinture de violette est un indicateur coloré.

■ **147. L'oxydation du soufre et de ses composés.** — On peut récapituler les phénomènes d'oxydation de la façon suivante :

1° ***Sulfure d'hydrogène*** $\mathbf{H_2S}$ **:** le soufre s'y trouve à l'état réduit. La combustion du sulfure d'hydrogène donne du soufre ou même de l'anhydride sulfureux.



$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + S$$
$$2\,H_2S + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + SO_2.$$

2° ***Soufre :*** son oxydation donne d'abord le gaz sulfureux, puis l'anhydride sulfurique.

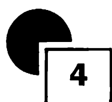
3° ***Gaz sulfureux :*** son oxydation donne de l'anhydride sulfurique ou, en présence d'eau, de l'acide sulfurique.

En résumé, nous avons donc les oxydations successives :



$$H_2S \longrightarrow S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3$$

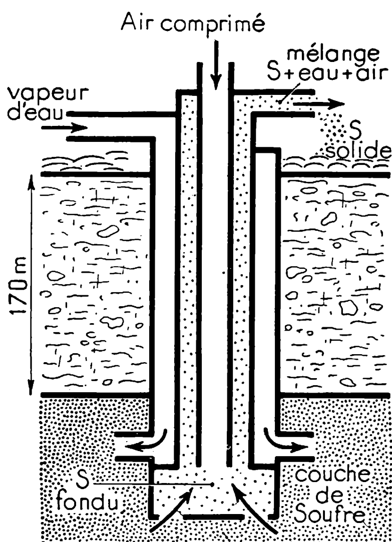
H_2S et sulfures ; SO_2 et sulfites ; SO_3 et acide sulfurique et sulfates



EXTRACTION DU SOUFRE

■ **148. Etat naturel.** — On trouve le soufre non combiné ou soufre natif, en *Louisiane* et en *Sicile*. Certains gaz naturels qui se dégagent dans les régions pétrolifères contiennent en abondance de l'hydrogène sulfuré; c'est le cas du gaz extrait à ***Lacq.***

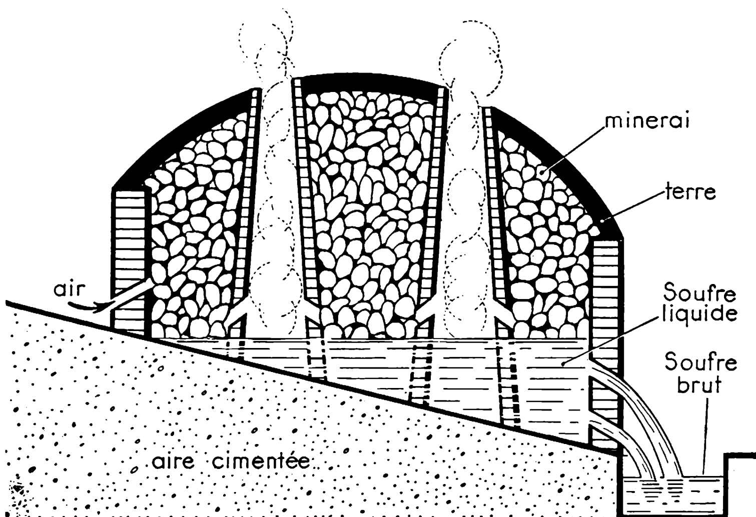
■ **149. Extractions du soufre en Louisiane.** — On trouve en Louisiane des gisements de soufre contenant près de 80 % de soufre mélangé à du sable; ces gisements sont à une profondeur de 170 m sous des terrains argileux et sablonneux impropres au creusement de galeries de mines. On fore des puits verticaux dans lesquels on enfonce trois tubes concentriques (*fig. 94*). De la vapeur d'eau surchauffée à 170° sous pression de 7 kg/cm^2 est envoyée dans le tube extérieur : le soufre fond. Par le tube central on envoie de l'air comprimé qui forme une émulsion avec le soufre fondu et, repoussée par cet air, l'émulsion remonte à la surface par le tube intermédiaire. On recueille ainsi du soufre à peu près pur (99,5 %).



94. Extraction du soufre en Louisiane.

150. Extraction du soufre en Sicile. — Les gisements de Sicile sont exploités par galeries de mines. Le soufre remonté en surface est entassé en meules ou calcaroni (*fig.* 95). On y ménage des cheminées puis on enflamme une partie du soufre; la chaleur dégagée fait fondre le reste. Le soufre liquide coule sur une aire inclinée; il est recueilli dans des rigoles où il se solidifie. Mais il contient 10 % d'impuretés qui lui donnent une teinte jaune sale. Il faut le raffiner.

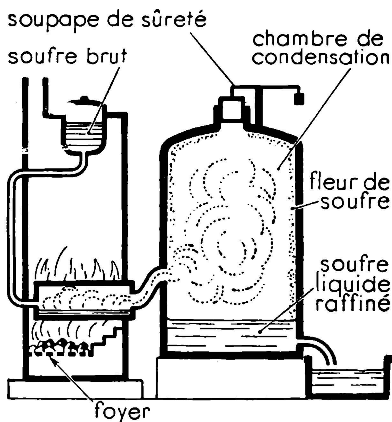
151. Raffinage du soufre. — Le soufre brut est chauffé jusqu'à ébullition. La vapeur qui s'échappe est recueillie dans des chambres en maçonnerie (*fig.* **96**). Si les parois sont maintenues froides, les vapeurs de soufre donnent directement la fleur de soufre. Sinon, elles donnent du soufre liquide qui est recueilli dans des moules cylindriques où il se solidifie : on a le soufre en canons.



95. Calcaroni.

■ **152. Extraction du soufre du gaz de Lacq.** — Le gaz brut obtenu par des forages allant jusqu'à une profondeur de 3 550 m s'échappe sous une pression énorme (670 atmosphères) et contient environ 15 % de sulfure d'hydrogène et 10 % de gaz carbonique.

Ces deux gaz sont d'abord dissous sous pression dans une substance organique ou dans l'eau. Libérés de leur solution par détente sous la pression ordinaire, le sulfure d'hydrogène est brûlé en deux étapes successives de façon à obtenir uniquement du soufre et de l'eau.



96. Raffinage du soufre.

Photo reportage Yan.

97. Coulée de soufre à Lacq.

Produit à l'état liquide, à la température de 140 °C le soufre est coulé dans de vastes formes placées sur des aires en ciment, où il se solidifiera en masse compacte.

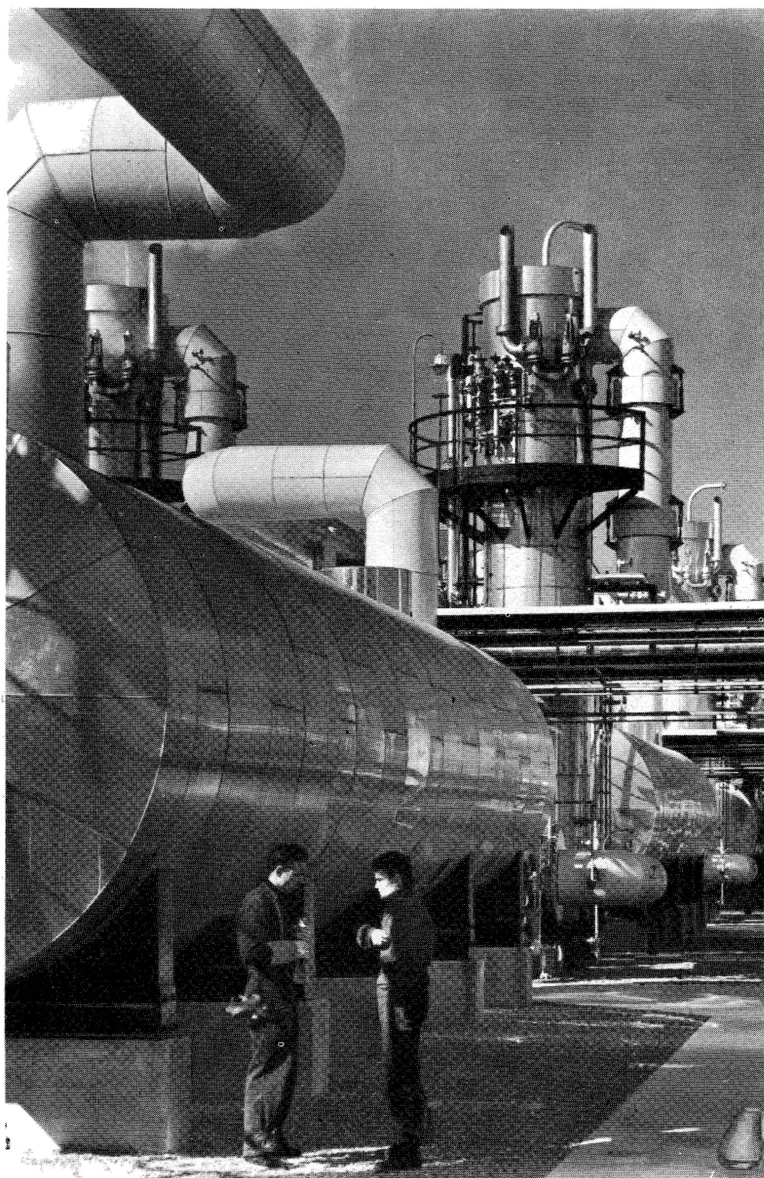
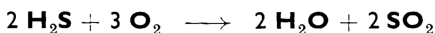


Photo reportage Yan.

Fours et condenseurs à soufre à l'usine de Lacq.



$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2$$



et $$2\,H_2S + SO_2 \longrightarrow 3\,S + 2\,H_2O.$$

Le soufre est obtenu à l'état liquide vers 140°; il est transporté liquide, puis coulé sur une aire de stockage où il se solidifie (*fig.* 97).

La production de soufre atteindra cette année (1960) 4 000 tonnes par jour, dépassant de beaucoup les besoins de la consommation française.

■ **153. Usages du soufre.** — Le soufre est utilisé en agriculture pour lutter contre l'*oïdium* de la vigne. La *vulcanisation du caoutchouc*, qui consiste à incorporer au caoutchouc 2 % de soufre, en consomme de grandes quantités. L'industrie chimique l'utilise enfin dans la préparation de l'*acide sulfurique*, de l'*ébonite* (30 % de soufre mélangés au caoutchouc), du *sulfure de carbone* CS_2 employé dans la fabrication de la viscose (variété de soie artificielle) et dans la fabrication des *allumettes* (soufre et sulfures de phosphore).

◀ RÉSUMÉ ▶

*Le **soufre** est un solide jaune clair, cassant, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. On peut l'obtenir à l'état cristallisé sous deux formes : soufre octaédrique, soufre prismatique. On connaît le soufre amorphe : fleur de soufre, soufre mou. Le soufre liquide chauffé passe par des colorations variables; sa viscosité est maximum vers 190°.*

*Le soufre se combine facilement à l'hydrogène et aux métaux : on obtient le **sulfure d'hydrogène** H_2S et des **sulfures métalliques.** Les sulfures métalliques sont détruits par les acides pour donner du sulfure d'hydrogène.*

*Par oxydation du soufre, on obtient d'abord du **gaz sulfureux** SO_2, puis de l'**anhydride sulfurique** SO_3. La solution de gaz sulfureux a des propriétés acides; avec la soude, on obtient deux sulfites : le sulfite monosodique $NaHSO_3$, le sulfite disodique Na_2SO_3. La solution de gaz sulfureux est facilement oxydée par l'oxygène dissous, par l'eau de chlore, par le permanganate de potassium qui se décolore. On obtient de l'acide sulfurique.*

Le soufre existe à l'état natif en Louisiane et en Sicile. En France, on l'extrait du sulfure d'hydrogène que renferme le gaz de Lacq dans la proportion de 15 % environ.

★ EXERCICES ★

64. — On brûle 4,3 g de soufre : en admettant qu'il se forme uniquement du gaz sulfureux, quel est le nombre de moles de ce gaz ainsi obtenu ? Quels sont sa masse et son volume dans les conditions normales ?

65. — Quelle masse d'acide sulfurique pur peut être réduit par 3,6 g de soufre ? Quel volume de gaz sulfureux obtient-on (dans les conditions normales) ?

66. — Admettant que la réaction du soufre sur le chlorate de potassium donne uniquement du gaz sulfureux et du chlorure de potassium, indiquer la masse de chlorate qu'il faut mélanger à 0,16 g de soufre pour obtenir le mélange brisant optimum ?

66^b. — Un mélange gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré $\mathbf{H_2S}$ passe sur du cuivre au rouge; le soufre est retenu par le cuivre. Calculer le pourcentage d'hydrogène sulfuré dans le mélange sachant que, après passage de 10 litres de gaz, l'augmentation de poids du tube de cuivre est de 2,4 g.

66^t. — Le sulfure de fer **FeS** est décomposé par l'acide chlorhydrique **HCl** pour donner l'hydrogène sulfuré $\mathbf{H_2S}$. Calculer la masse de sulfure de fer pur nécessaire pour préparer 16,8 l d'hydrogène sulfuré.

67. — On fait passer du gaz sulfureux à refus dans 100 cm^3 d'une solution de soude contenant 80 g de soude par litre; quel volume de gaz sulfureux peut-on absorber de cette façon ?

68. — Quelle masse de soufre faut-il brûler pour obtenir un volume de gaz sulfureux égal au volume trouvé dans l'exercice précédent.

69. — On oxyde 640 kg de gaz sulfureux; quelle masse d'acide sulfurique obtient-on ?

70. — Les pyrites de fer $\mathbf{FeS_2}$, chauffées dans un courant d'air donnent du gaz sulfureux et de l'oxyde ferrique $\mathbf{Fe_2O_3}$. Formuler la réaction. Quel volume de gaz sulfureux obtient-on à partir de 180 kg de pyrite ?

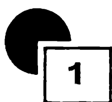
71. — Formuler l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures suivants : **ZnS**, **MgS**, $\mathbf{Al_2S_3}$.

72. — Formuler l'action de l'eau de chlore sur la solution de gaz sulfureux. Quelle masse d'acide sulfurique obtient-on si on oxyde ainsi 6,4 g de gaz sulfureux.

CHAPITRE XVII

ACIDE SULFURIQUE 

1. Propriétés physiques.
2. Propriétés acides.
3. L'acide sulfurique concentré et chaud est oxydant.
4. C'est un déshydratant.
5. Industrie de l'acide sulfurique.



PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

L'acide sulfurique est un des produits chimiques industriels les plus importants.

■ **154. Propriétés physiques.** — On trouve dans le commerce de l'acide à 98 %. C'est un liquide huileux, incolore et inodore, de densité 1,84. Il est souvent bruni par des impuretés.

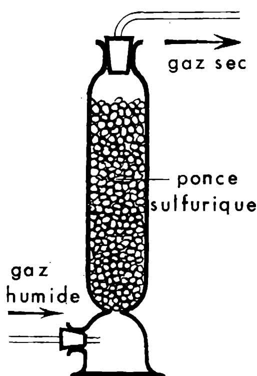
L'acide pur se congèle à + 10 °C et bout à 290 °C en se décomposant partiellement.

L'acide sulfurique est *miscible à l'eau en toutes proportions.* La dissolution s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. Il faut effectuer cette dissolution avec précaution *en versant lentement l'acide dans l'eau.*

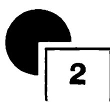
Si on versait de l'eau dans de l'acide sulfurique il pourrait se produire à la surface une vaporisation de l'eau et des projections d'acide.

L'acide concentré est utilisé comme dessèchant : dessiccation des gaz passant dans des flacons laveurs ou traversant une colonne contenant de la ponce sulfurique, pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique (*fig. 98*).

L'acide sulfurique pur peut dissoudre de l'anhydride sulfurique SO_3 : on obtient ainsi des ***oleums,*** surtout utilisés en chimie organique.



98. Colonne desséchante à ponce sulfurique.



PROPRIÉTÉS ACIDES

■ **155. Caractères généraux des acides.** — Prenons une solution étendue d'acide sulfurique.

1° Versée dans un voltamètre à électrodes de platine, cette solution conduit le courant électrique; l'électrolyse donne de l'hydrogène à la cathode et de l'oxygène à l'anode.

L'acide est donc ***ionisé*** selon le schéma :



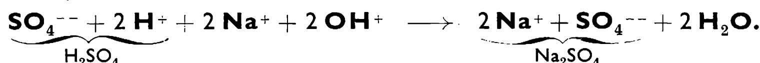
$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_4^{--} + 2\,H^+.$$

2° La solution colore l'hélianthine en rose, conséquence de la présence des ions H^+.

3° L'acide sulfurique réagit sur la soude, mais c'est un ***biacide.***

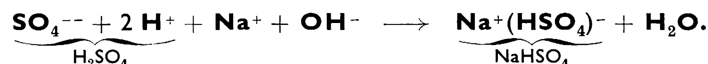
Neutralisons 10 cm_3 d'une solution étendue d'acide sulfurique par une solution étendue de soude jusqu'à virage au jaune de l'hélianthine : l'évaporation à sec nous permet d'isoler le sulfate disodique Na_2SO_4. Reprenons la même expérience en n'ajoutant que la moitié de la soude utilisée précédemment; de la solution obtenue, nous pouvons isoler un corps cristallisé, le sulfate monosodique $NaHSO_4$.

La première réaction se formule :



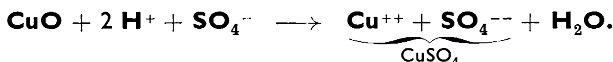
$$\underbrace{SO_4^{--} + 2\,H^+}_{H_2SO_4} + 2\,Na^+ + 2\,OH^+ \longrightarrow \underbrace{2\,Na^+ + SO_4^{--}}_{Na_2SO_4} + 2\,H_2O.$$

La deuxième s'écrit :



$$\underbrace{SO_4^{--} + 2\,H^+}_{H_2SO_4} + Na^+ + OH^- \longrightarrow \underbrace{Na^+(HSO_4)^-}_{NaHSO_4} + H_2O.$$

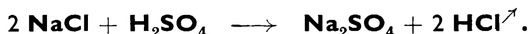
4° L'acide agit sur les ***oxydes métalliques*** en donnant un sel et de l'eau.



$$CuO + 2\,H^+ + SO_4^{--} \longrightarrow \underbrace{Cu^{++} + SO_4^{--}}_{CuSO_4} + H_2O.$$

Cette propriété fait utiliser l'acide sulfurique comme décapant.

5° **Action sur les sels.** — L'acide concentré décompose les sels d'acides volatils : carbonates, chlorures, nitrates. Rappelons la préparation de l'acide chlorhydrique :

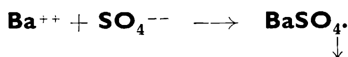


$$2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl\nearrow.$$

Le phosphate de calcium donne des ***superphosphates*** (engrais).

Certains sulfates sont ***insolubles*** et précipitent lorsqu'ils se forment dans une réaction de double décomposition par action de l'acide sur certains sels. Citons le *sulfate de baryum* : $BaSO_4$. Il y a là un caractère

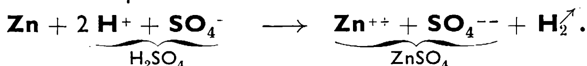
analytique commun à l'acide sulfurique et aux sulfates, dû aux anions SO_4^{--}.



$$Ba^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$$

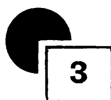
Pour obtenir ce précipité, on utilise une solution soit de chlorure, soit de nitrate de baryum qui, eux, sont solubles dans l'eau.

6° **Action sur les métaux** : l'acide sulfurique étendu attaque le magnésium, le zinc, le fer. On observe un dégagement d'hydrogène et le sulfate correspondant reste en solution.



$$Zn + \underbrace{2\,H^{+} + SO_4^{--}}_{H_2SO_4} \longrightarrow \underbrace{Zn^{++} + SO_4^{--}}_{ZnSO_4} + H_2 \nearrow.$$

Avec le fer, on obtient le sulfate ferreux $FeSO_4$.



PROPRIÉTÉS OXYDANTES DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ ET CHAUD

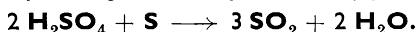
■ **156. Stabilité.** — Dès la température d'ébullition, 290°, l'acide sulfurique se décompose en anhydride et eau :



$$H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + H_2O.$$

Vers 400°, l'anhydride sulfurique se décompose à son tour en gaz sulfureux et oxygène. L'anhydride sulfurique est un oxydant énergique, et par conséquent l'acide sulfurique concentré et chaud est lui aussi un oxydant : il sera réduit avec dégagement de gaz sulfureux.

■ **157. Action sur les métalloïdes réducteurs : soufre, carbone, phosphore.** — Chauffons à l'ébullition de l'acide sulfurique concentré avec un morceau de soufre : le soufre fond, la goutte obtenue est peu à peu attaquée et du gaz sulfureux se dégage, reconnaissable à son odeur et à la décoloration du permanganate de potassium (*fig. 99*).

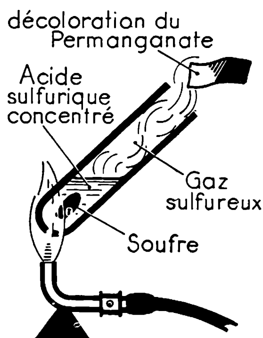


$$2\,H_2SO_4 + S \longrightarrow 3\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

La même expérience faite avec un morceau de fusain donne du gaz sulfureux et du gaz carbonique CO_2.



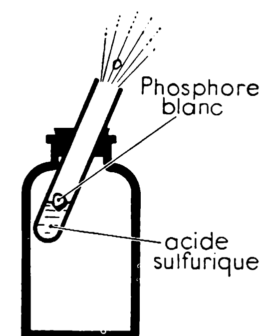
$$2\,H_2SO_4 + C \longrightarrow 2\,SO_2 + CO_2 + 2\,H_2O.$$



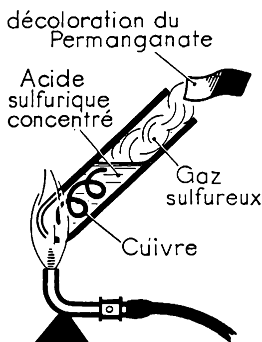
99.

Dans un tube incliné, contenant de l'oléum (*fig. 100*), laissons tomber un morceau de phosphore blanc.

Le phosphore s'enflamme et est souvent projeté hors du tube avec l'acide. Il faut opérer sous une sorbonne bien close.



100.



101. Action de l'acide sulfurique sur le cuivre.

■ **158. Réduction de l'acide concentré et chaud par les métaux.** — Tous les métaux, sauf l'or et le platine, réduisent l'acide sulfurique concentré et chaud avec dégagement de gaz sulfureux et formation de sulfates.

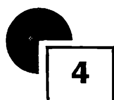
Chauffons de l'acide sulfurique concentré avec de la tournure de cuivre : il se dégage du gaz sulfureux qui décolore un papier au permanganate. De plus on observe que l'acide se colore en bleu, ce qui montre la formation d'un sel de cuivre (*fig. 101*).



$$2\ \mathbf{H_2SO_4} + \mathbf{Cu} \longrightarrow \mathbf{CuSO_4} + \mathbf{SO_2} + 2\ \mathbf{H_2O}.$$

Signalons que le fer, à chaud, donne du sulfate ferreux $\mathbf{FeSO_4}$ et du gaz sulfureux $\mathbf{SO_2}$.

Remarquons que l'acide concentré et froid n'attaque pratiquement pas les métaux. C'est ainsi qu'on peut le transporter dans des wagons citernes en acier. Le *plomb* n'est pas attaqué à froid par l'acide de faible concentration (inférieure à 80 %) : on en revêt les parois des récipients industriels où doivent se produire des réactions avec l'acide sulfurique.



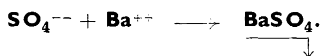
PROPRIÉTÉS DÉSHYDRATANTES

■ **159. Carbonisation des matières organiques.** — L'acide sulfurique concentré est très avide d'eau et, outre les propriétés desséchantes, ceci en fait un ***déshydratant*** : il enlève l'eau qui intervient dans la constitution de certains corps, et, de façon plus générale, il détruit les composés contenant beaucoup d'hydrogène et d'oxygène.

Versons de l'acide sulfurique concentré sur du sucre : celui-ci devient rapidement noir. Le bois noircit également. L'acide sulfurique détruit les tissus et peut provoquer des brûlures graves.

◇ **160. Caractères analytiques et dosage.** — Le meilleur caractère analytique est le *précipité blanc de sulfate de baryum* obtenu avec le chlorure de baryum.

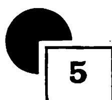
Comme nous l'avons vu au § 155, ce précipité est caractéristique des ions sulfates SO_4^{--} et se produit avec les solutions d'acide sulfurique ou de sulfates :



$$SO_4^{--} + Ba^{++} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow.$$

Pour doser une solution d'acide, on utilisera une solution titrée de soude, comme pour l'acide chlorhydrique (§ 128) en prenant l'un des trois indicateurs colorés usuels.

On peut aussi opérer par voie pondérale : on précipite tout l'acide avec un excès de chlorure de baryum. Le précipité est recueilli sur un filtre, séché, pesé. De la masse de précipité obtenu, on peut déduire la masse d'acide initial.



INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique est l'acide le plus employé dans l'industrie minérale. On l'utilise pour la fabrication d'engrais (sulfate d'ammonium et superphosphates); pour la préparation du sulfate de sodium Na_2SO_4 et de l'acide phosphorique, ainsi que dans le décapage des métaux.

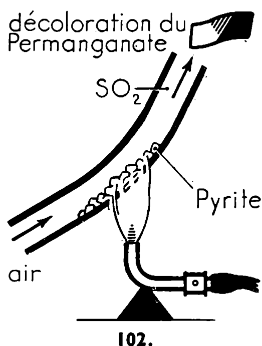
Il a reçu également de nombreuses applications en chimie organique, notamment dans la fabrication des poudres et des explosifs.

La production française annuelle est d'environ deux millions de tonnes, dont les deux tiers servent à la fabrication des engrais.

L'acide sulfurique se prépare industriellement *par oxydation du gaz sulfureux*. Deux procédés sont utilisés : le *procédé des chambres de plomb* qui fournit directement de l'acide à 52° Bé qu'il faut concentrer pour de nombreuses applications; le *procédé de contact* qui fournit de l'anhydride sulfurique SO_3, lequel est dissous dans l'acide concentré : on obtient des acides fumants ou oléums.

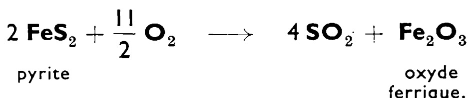
■ **161. Préparation du gaz sulfureux.** — Le gaz sulfureux est obtenu soit par *grillage des pyrites*, soit par *combustion du soufre*.

La *pyrite de fer* est un sulfure naturel de fer, de formule FeS_2, abondant en Espagne, en Norvège, aux États-Unis. La France n'en possède que de faibles gisements à l'ouest de Lyon.



102.

Chauffons un peu de pyrite dans un tube de verre coudé (*fig. 102*), un courant d'air s'établit et on décèle rapidement la formation de gaz sulfureux.

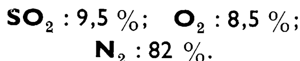


$$2\,\mathbf{FeS_2} + \frac{11}{2}\,\mathbf{O_2} \longrightarrow 4\,\mathbf{SO_2} + \mathbf{Fe_2O_3}$$

pyrite — oxyde ferrique.

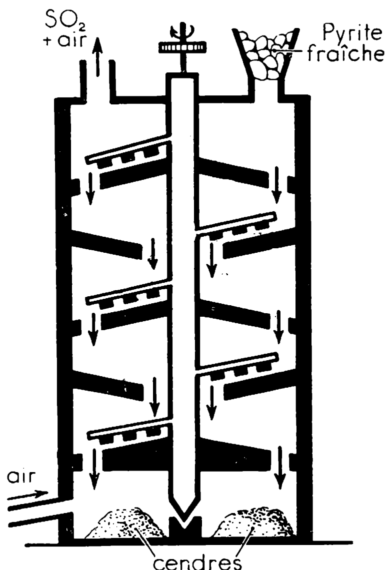
Cette opération, chauffage dans un courant d'air, s'appelle un *grillage*. Elle est réalisée en grand industriellement dans des fours dont la *figure 103* indique un schéma. L'air est chauffé par la chaleur dégagée dans la réaction; il monte dans le four pendant que la pyrite descend peu à peu grâce à des râteaux qui la font tomber d'un étage à l'autre.

A la sortie du four, les gaz ont à peu près la composition suivante :



$\mathbf{SO_2}$: 9,5 %; $\mathbf{O_2}$: 8,5 %; $\mathbf{N_2}$: 82 %.

¶ **Remarque :** La pyrite est souvent arsenicale, contenant du sulfure d'arsenic qui, par grillage, donne de l'anhydride arsénieux. Cette impureté est difficile à éliminer et se retrouve en partie dans l'acide sulfurique, ce qui rend ce dernier impropre à certains usages.



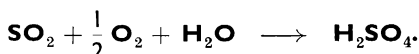
103. Four à pyrites.

■ 162. Combustion du soufre.

— Lorsqu'on désire de l'acide sulfurique pur, exempt d'arsenic, le gaz sulfureux est obtenu par *combustion du soufre*. Ce procédé est très utilisé aux États-Unis. En France, grâce au soufre de Lacq, on peut prévoir que, dans un avenir assez rapproché, ce procédé remplacera le grillage des pyrites.

■ 163. Procédé des chambres de plomb.

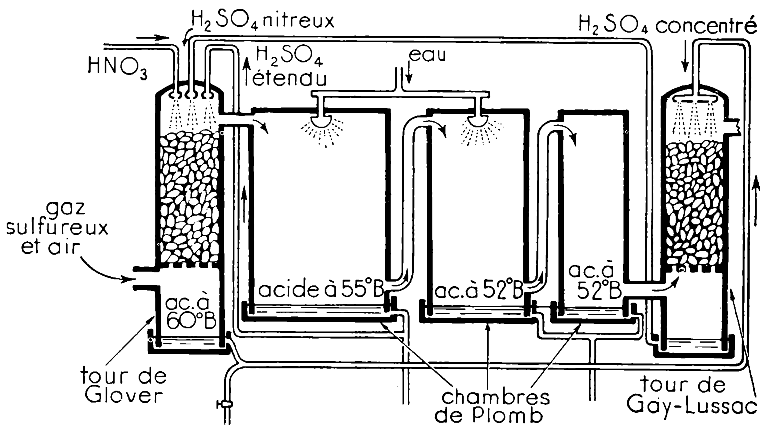
— On met en jeu la réaction d'oxydation du gaz sulfureux en présence d'eau :



$$\mathbf{SO_2} + \frac{1}{2}\,\mathbf{O_2} + \mathbf{H_2O} \longrightarrow \mathbf{H_2SO_4}.$$

Cette réaction est très lente : on augmente sa vitesse en utilisant comme catalyseurs des oxydes de l'azote (vapeurs nitreuses). Les réactions entrant en jeu sont très complexes.

Les anciennes installations (*fig. 104*) comprenaient trois chambres revêtues intérieurement de plaques de plomb inattaqué par l'acide à la température des chambres. Leur capacité varie de 2 000 à 6 000 m^3. Le mélange gaz sulfureux oxygène, vapeurs nitreuses arrive dans ces chambres où l'on injecte de l'eau liquide ou de la vapeur d'eau.



104. Schéma de la préparation industrielle de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb.

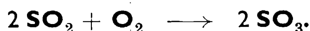
Ces chambres sont suivies d'une grande tour de récupération des vapeurs nitreuses, catalyseur coûteux : c'est *la tour de Gay-Lussac*. On y verse en pluie sur du coke de l'acide sulfurique concentré qui retient les vapeurs nitreuses.

Cet acide chargé de produits nitreux, recueilli à la partie inférieure du « Gay-Lussac » est envoyé à la partie supérieure d'une tour qui précède la première chambre de plomb, la *tour de Glover*. Là, les gaz chauds qui proviennent des fours à pyrites remettent en circuit les produits nitreux, dont le cycle se trouve ainsi fermé.

Les installations plus modernes comprennent une succession de tours analogues au Glover au lieu des chambres de plomb; un meilleur contact gaz-liquide y est assuré, et le tonnage d'acide préparé par heure et par mètre cube de chambre est bien supérieur à celui qu'on obtenait dans les chambres classiques.

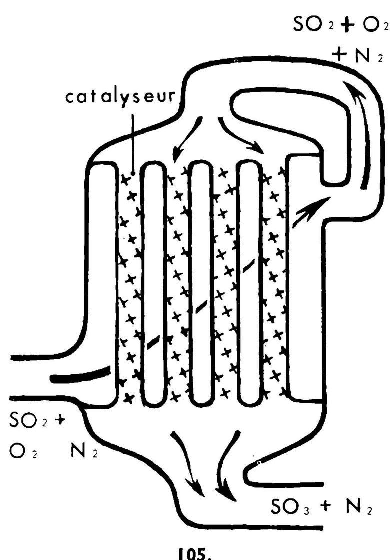
L'acide des chambres de plomb est utilisé en grande partie pour la fabrication *du superphosphate de calcium* (mélange de phosphates de calcium et de sulfate de calcium) et du sulfate d'ammonium, deux engrais très importants. Le reste est concentré pour les autres usages.

■ **164. Procédé de contact.** — Le gaz sulfureux bien desséché et dépoussiéré, est oxydé par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs, à 450° :



$$2\,\mathbf{SO_2} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{SO_3}.$$

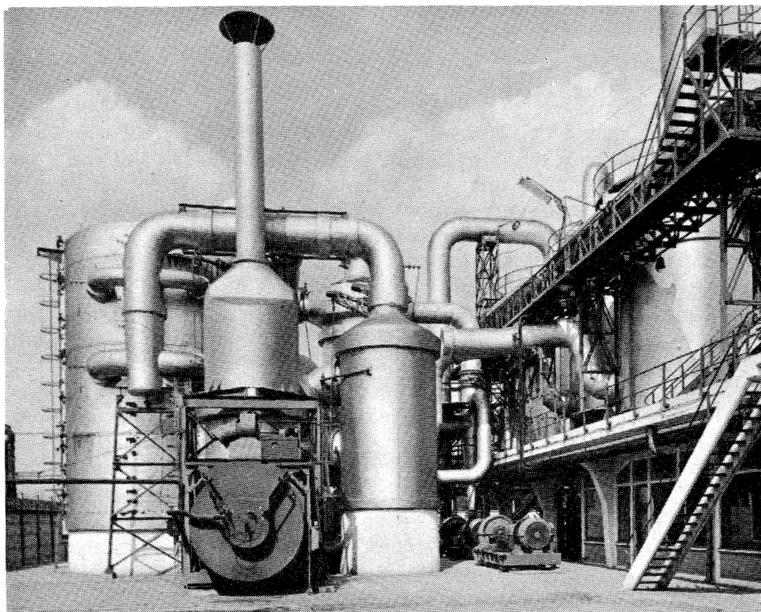
Les catalyseurs les plus utilisés actuellement sont à base d'*oxydes de vanadium*. Ce procédé est de plus en plus employé, et convient particulièrement bien à l'oxydation du gaz sulfureux très pur provenant



105.

de la combustion du soufre. Le schéma d'un appareil industriel est donné par la *figure 105*. Le mélange de gaz sulfureux, d'oxygène et d'azote circule autour des tubes à catalyse qui dégagent de la chaleur : il et ainsi porté vers 400°, puis traverse le catalyseur où il est transformé.

L'anhydride sulfurique refroidi est absorbé par l'acide sulfurique concentré dans lequel il se dissout mieux que dans l'eau pure. Les *oleums* ainsi obtenus sont utilisés dans la fabrication des explosifs et des matières colorantes. On peut aussi les diluer dans l'eau pour obtenir l'acide sulfurique pur ou des solutions plus ou moins étendues.



Cliché Kuhlmann.

Fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact.

◀ RÉSUMÉ ▶

*L'**acide sulfurique** est un liquide huileux, incolore quand il est pur, très soluble dans l'eau. Sa dissolution s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur. L'acide sulfurique concentré est un desséchant.*

*En solution étendue, l'acide sulfurique est un **acide fort** : il est électrolysable, il donne deux sels avec la soude, le sulfate monosodique* $NaHSO_4$, *le sulfate disodique* Na_2SO_4. *Il attaque le zinc, l'aluminium, le fer avec dégagement d'hydrogène.*

*Concentré et bouillant, l'acide sulfurique est un **oxydant** : il oxyde le soufre, le carbone, les métaux avec lesquels il donne des sulfates. Il y a alors dégagement de gaz sulfureux.*

*L'acide sulfurique et les sulfates donnent avec le chlorure de baryum, un **précipité blanc de sulfate de baryum.***

*L'acide sulfurique est préparé industriellement par **oxydation du gaz sulfureux.** Deux procédés sont utilisés : le procédé des chambres de plomb et le procédé de contact.*

★ EXERCICES ★

73. — Calculer la masse de sulfate de fer obtenu par attaque de 10 kg de fer pur par l'acide sulfurique étendu.

74. — En ajoutant un excès de chlorure de baryum à un litre de solution d'acide sulfurique, on obtient un précipité qui, filtré, pèse 23,34 g. Quel est le titre de la solution d'acide sulfurique? Calculer la masse de sulfate neutre de sodium qu'on pourrait obtenir avec 2 l de cette solution.

75. — On veut préparer 3,36 l de gaz sulfureux par réduction de l'acide sulfurique par le soufre à l'ébullition; calculer la masse de soufre et le nombre de moles d'acide sulfurique nécessaires à cette préparation.

76. — Quelle masse de pyrite à 10 % d'impuretés faut-il griller pour fabriquer une tonne d'acide sulfurique?

77. — On grille 180 kg de pyrite de fer; calculer le volume de gaz sulfureux obtenu (volume mesuré dans les conditions normales). Quel volume d'air est nécessaire pour effectuer ce grillage?

78. — Quelle masse de soufre faut-il brûler pour obtenir un volume de gaz sulfureux égal au volume trouvé dans l'exercice précédent. Comparer les volumes d'air nécessaires dans ces deux cas.

79. — On oxyde 640 kg de gaz sulfureux; quelle masse d'acide sulfurique obtient-on?

IMPORTANCE DES COMPOSÉS DE L'AZOTE

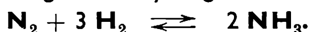
■ **165. Importance industrielle de l'azote.** — L'azote est le plus abondant des constituants de l'air (4/5 en volume). Mais c'est surtout un corps indispensable à l'économie animale et végétale : les matières albuminoïdes, constituants essentiels des cellules vivantes, sont des composés azotés. C'est pourquoi l'homme a cherché à *fixer* l'azote atmosphérique c'est-à-dire à le combiner aux autres éléments de façon à développer au maximum la production alimentaire végétale. Ainsi est née l'industrie des engrais azotés : *sels ammoniacaux* et *nitrates*, dont la production française annuelle correspond à la fixation d'environ 400 000 tonnes d'azote[1].

L'azote intervient également dans la composition de multiples *colorants organiques*, dans celle des *poudres* et des *explosifs*. Le développement considérable de l'industrie des matières plastiques conduit à utiliser de nombreux dérivés de l'azote : des textiles synthétiques comme le *nylon*, le *perlon*, le *rilsan*, *l'orlon*, le *crylor*, contiennent de l'azote; il en est de même des *résines aminoplastes*.

On comprend que l'azote atmosphérique soit devenu de première importance industrielle.

■ **166. Les propriétés de l'azote.** — Gaz incolore inodore et sans saveur, l'azote a été longtemps considéré comme *inerte* au point de vue chimique. En fait la molécule d'azote N_2 est très stable et, pour la faire réagir, il est nécessaire de « l'activer » par élévation de température et par l'emploi de *catalyseurs*.

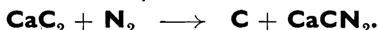
C'est ce qu'on réalise dans la réaction industrielle la plus importante : la synthèse de l'ammoniac. A 500 °C, en présence de catalyseurs convenables, l'azote réagit sur l'hydrogène :



$$\mathbf{N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3}.$$

On opère sous de fortes pressions : 600 atmosphères.

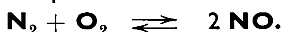
Une autre réaction, plus complexe, est très utilisée : à 800 °C, l'azote réagit sur le carbure de calcium $\mathbf{CaC_2}$ pour donner un engrais important, le cyanamide calcique :



$$\mathbf{CaC_2 + N_2 \longrightarrow C + CaCN_2}.$$

Cette production consomme en moyenne 10 % de l'azote intervenant dans la fabrication des engrais.

Signalons enfin que, pendant un certain temps, on a fait la synthèse, dans l'arc électrique, de l'oxyde azotique **NO**, en vue d'une synthèse ultérieure de l'acide nitrique :



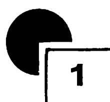
$$\mathbf{N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO}.$$

Cette synthèse, trop coûteuse en énergie électrique, est aujourd'hui complètement abandonnée.

1. Le nombre de milliers de tonnes d'azote intervenant dans la fabrication des engrais (production annuelle) est le suivant :
Allemagne de l'ouest : 752; *Royaume Uni* : 316; *Italie* : 343; *USA* : 2033; *Canada* : 210; *Japon* : 645; *URSS* : inconnu.

CHAPITRE XVIII

AMMONIAC $NH_3 = 17$



LIQUÉFACTION ET SOLUBILITÉ

■ **167. Propriétés physiques.** — Le commerce livre des solutions de gaz ammoniac ou *ammoniaque*. La grande industrie chimique le livre à l'état liquide dans des cylindres d'acier.

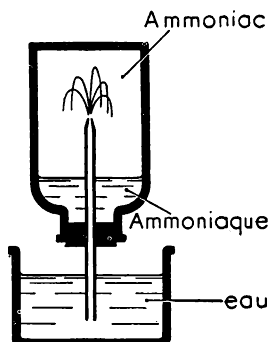
C'est un ***gaz incolore,*** d'odeur piquante; il provoque les larmes. Il est moins dense que l'air; sa densité est $d = \frac{17}{28} = 0{,}6$.

Deux propriétés physiques sont importantes : sa liquéfaction et sa solubilité; il est *très facile à liquéfier* et *très soluble dans l'eau*.

Comprimé à 8 atmosphères à la température de 8°, il se liquéfie. Le liquide obtenu bout, sous la pression atmosphérique ordinaire à — 33° et se congèle à — 73°. L'ammoniac liquide sert d'agent frigorifique (machines à glace).

A 15° *un litre d'eau dissout* 800 l *de gaz ammoniac;* on ne peut donc le recueillir sur la cuve à eau. L'expérience du jet d'eau réussit très bien avec le gaz ammoniac (*fig. 106*).

Il est plus démonstratif de reprendre avec le gaz ammoniac l'expérience faite avec une éprouvette de gaz chlorhydrique.

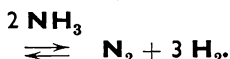


106. Expérience du jet d'eau.

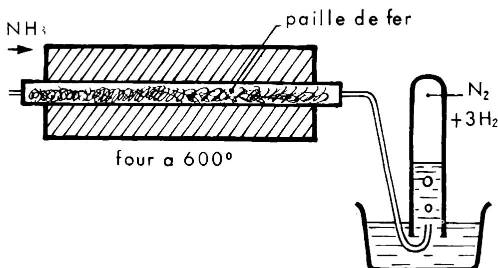
2

LE GAZ AMMONIAC EST PEU STABLE ET RÉDUCTEUR

■ **168. Stabilité.** — Le gaz ammoniac est peu stable : chauffé à 600 °C en présence de fer il se décompose presque totalement en azote et hydrogène :



$$2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2.$$

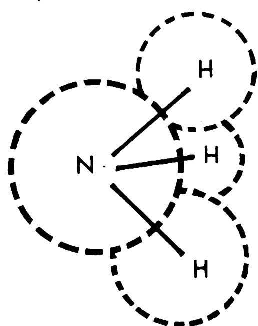


107.

Dans l'expérience de la *figure 107*, on recueille dans l'éprouvette un mélange d'azote et d'hydrogène. Le tube en porcelaine contient de la paille de fer.

Le gaz ammoniac, au rouge, sera donc ***réducteur*** par son hydrogène et ***nitrurant*** (vis-à-vis des métaux) par l'azote.

La molécule d'ammoniac a la structure représentée par la *figure 108* : 3 atomes d'hydrogène forment avec l'atome d'azote un tétraèdre aplati.

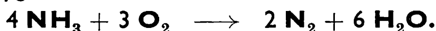


108. Structure de la molécule de gaz ammoniac.

■ **169. Action de l'oxygène.** — Nous distinguerons la *combustion* et l'*oxydation catalytique*.

1° ***Combustion.*** Le gaz ammoniac ne brûle pas à l'air : on ne peut pas enflammer un jet de gaz ammoniac dans l'air : il colore la flamme du bec bunsen en jaune pâle, ce qui semble indiquer une décomposition dans cette flamme.

Mais envoyons un jet de gaz ammoniac dans un flacon d'oxygène : on peut l'enflammer avec un morceau d'amadou (*fig. 109*). Le *gaz ammoniac brûle dans l'oxygène.*

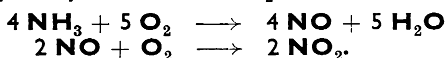


$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O.$$

On peut également faire brûler le gaz ammoniac en l'envoyant dans un chalumeau alimenté en oxygène, mais ce chalumeau ne présente aucun intérêt pratique.

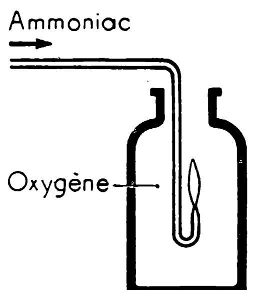
2° ***Oxydation catalytique.*** Faisons passer sur de l'*amiante platinée* ou sur de la *mousse de platine* chauffée vers 500 °C un mélange d'oxygène

et de gaz ammoniac (*fig. 110*). Nous observons dans le ballon l'apparition de *vapeurs rutilantes*. Interprétons cette réaction : le gaz ammoniac a été oxydé en ***oxyde azotique*** **NO** incolore et celui-ci s'est combiné immédiatement à l'oxygène de l'air pour former un gaz rouge appelé ***peroxyde d'azote*** $\mathbf{NO_2}$.

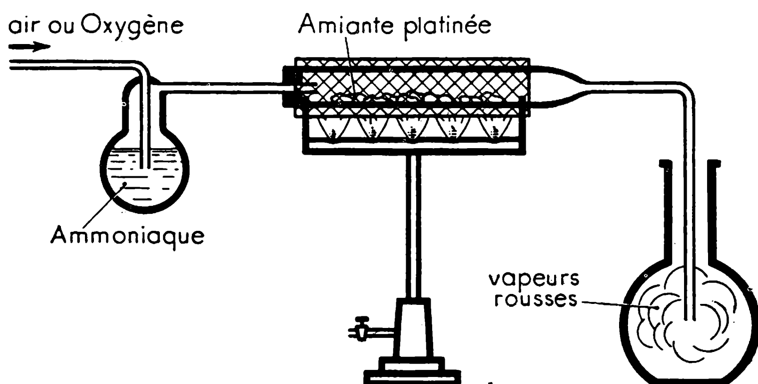


$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 5\,H_2O$$
$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2.$$

Ces deux réactions sont très importantes : elles sont à la base de la *synthèse industrielle de l'acide nitrique*.



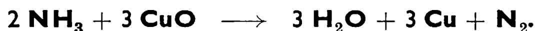
109. Combustion de l'ammoniac dans l'oxygène.



110. Oxydation catalytique de l'ammoniac.

¶ **Remarque :** La solution ammoniacale versée sur de la tournure de cuivre donne une liqueur bleu foncé, la liqueur de **Schweitzer** qui dissout la cellulose. Il s'est produit une réaction très complexe : oxydation simultanée de l'ammoniaque (en nitrate d'ammonium) et du cuivre. L'oxyde de cuivre s'est ensuite dissous dans l'ammoniaque.

■ **170. Propriétés réductrices.** — L'oxyde de cuivre **CuO** est réduit par le gaz ammoniac : on obtient de l'azote chimiquement pur : il suffit de faire passer du gaz ammoniac sur l'oxyde chauffé au rouge.



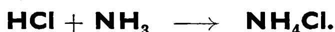
$$2\,NH_3 + 3\,CuO \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,Cu + N_2.$$

■ **171. Action sur le chlore.** — Le gaz ammoniac s'enflamme spontanément dans le chlore; d'abondantes fumées blanches de chlorure d'ammonium NH_4Cl se produisent en même temps que de l'azote (*fig. 111*). Le chlore prend l'hydrogène pour former l'acide chlorhydrique

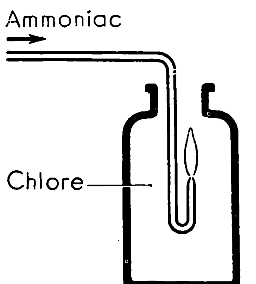


$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HCl.$$

L'acide chlorhydrique se combine à l'ammoniac :

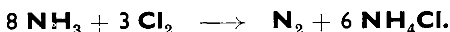


$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl.$$



III. Combustion de l'ammoniac dans le chlore.

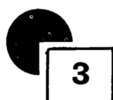
La réaction totale se formule :



$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,NH_4Cl.$$

L'eau de chlore réagit facilement à froid : dans un long tube, on verse environ 9/10 d'eau de chlore et 1/10 de solution ammoniacale. En retournant le tube, les solutions se mélangent et on voit des bulles d'azote se dégager à la partie supérieure du tube; on obtient ici encore de l'azote chimiquement pur.

◇ **172. Action sur les métaux.** — Au rouge, l'azote du gaz ammoniac peut se fixer sur les métaux pour donner des *nitrures* : on utilise ce fait dans la nitruration de l'acier. Les métaux alcalins peuvent se substituer à l'hydrogène : on a l'*amidure de sodium* $NaNH_2$, à 400°.

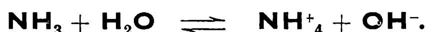


LA SOLUTION AMMONIACALE EST UNE BASE

■ **173. Caractères basiques de la solution.** — La solution d'ammoniac dans l'eau ou ***ammoniaque*** possède les caractères fondamentaux des bases : tout se passe comme s'il existait en solution un hydroxyde non isolé de formule $(NH_4)OH$; le radical NH_4 s'appelle l'ammonium.

1° La solution ammoniacale ou ammoniaque est un ***électrolyte :*** elle conduit le courant électrique en subissant une décomposition complexe.

Nous interpréterons ce fait en admettant une ionisation partielle de l'ammoniac dissous :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-.$$

Les ions NH^+_4 s'appellent ***ions ammonium.*** Ainsi la solution ammoniacale possède en commun avec la soude **NaOH** la propriété suivante : *leurs solutions contiennent des ions* OH^-. Ces ions caractérisent la fonction base et, de leur existence, dépendent les propriétés qui vont suivre.

2° ***Action sur les indicateurs colorés.*** En versant quelques gouttes d'ammoniaque dans les réactifs colorés usuels, on vérifie facilement que :

l'*hélianthine* reste *jaune*;
le *tournesol* vire au *bleu;*
la *phtaléine de phénol* prend une teinte *violette.*

3° ***Actions des acides.*** Dans une solution ammoniacale très étendue, additionnée d'hélianthine, versons peu à peu de l'acide sulfurique

jusqu'au virage au rose de l'hélianthine. Faisons évaporer la solution obtenue; nous obtenons un composé cristallisé, tout à fait analogue à un sel : c'est du ***sulfate d'ammonium*** $(NH_4)_2SO_4$.

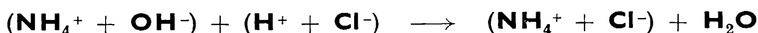
On obtiendrait de même avec l'*acide chlorhydrique* du chlorure d'ammonium NH_4Cl, avec l'*acide nitrique* du nitrate d'ammonium NH_4NO_3.

Ces composés *ont tous les caractères des sels* : ils cristallisent; leurs solutions sont électrolysables.

Les réactions précédentes s'interprètent facilement : l'ammoniaque contient des ions OH^- qui, en présence d'ions H^+ provenant des acides, donnent de l'eau; les ions NH_4^+ vont rester en solution en présence des ions SO_4^{--} ou Cl^- ou NO_3^-; au moment de l'évaporation ils forment un édifice cristallin par union avec ces ions.

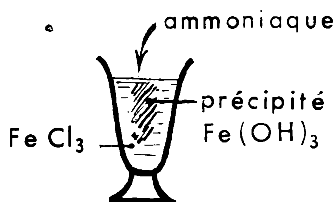
Les sels d'ammonium sont encore appelés des sels ammoniacaux (engrais ammoniacaux).

Nous pouvons formuler la réaction avec l'acide chlorhydrique :



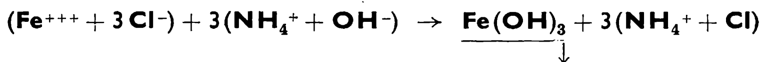
$$(NH_4^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (NH_4^+ + Cl^-) + H_2O$$

On formulera de même les autres réactions.



112.

4° ***Action sur les sels.*** Ajoutons de l'ammoniaque à une solution de *chlorure ferrique* (*fig. 112*) : un précipité rouille se produit. C'est l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. Interprétons : la solution de chlorure ferrique $FeCl_3$ contient des ions ferriques Fe^{+++} qui réagissent sur les ions OH^- de la solution ammoniacale pour donner un ***précipité*** $Fe(OH)_3$:



$$(Fe^{+++} + 3\,Cl^-) + 3(NH_4^+ + OH^-) \rightarrow \underline{Fe(OH)_3}\downarrow + 3(NH_4^+ + Cl)$$

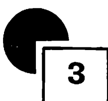
Nous obtiendrons de même avec le sulfate ferreux un précipité vert d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$.

Reprenons l'expérience avec une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4(Cu^{++} + SO_4^{--})$: quelques gouttes d'ammoniaque provoquent la précipitation de l'hydroxyde cuivrique $Cu(OH)_2$, mais un excès d'ammoniaque dissout le précipité en donnant une coloration bleue foncé; on obtient une *eau céleste*. Nous dirons que l'hydroxyde de cuivre est soluble dans l'ammoniaque; il y forme une combinaison complexe.

De nombreux hydroxydes sont ainsi « *solubles* » dans l'ammoniaque : les hydroxydes de chrome, de nickel, d'argent. L'adjectif soluble ne doit pas faire penser à une simple dissolution de l'hydroxyde; il se produit une réaction donnant un composé complexe qui, lui, est soluble.

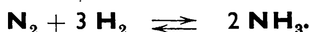
◇ **174. Caractères analytiques.** — Le gaz ammoniac est facilement reconnaissable à son odeur, aux fumées blanches qu'il donne en présence de gaz chlorhydrique, au fait qu'il bleuit un papier de tournesol rouge.

Un sel ammoniacal, chauffé avec une base non volatile comme la chaux ou la soude, est détruit et laisse dégager du gaz ammoniac.

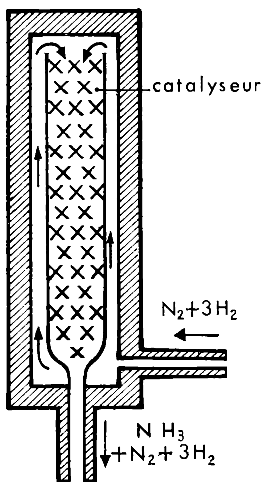


INDUSTRIE ET PRÉPARATIONS

■ **175. Synthèse industrielle.** — L'ammoniac est un produit industriel très important : le sulfate et le nitrate d'ammonium sont des engrais. La synthèse de l'acide nitrique en utilise de grandes quantités. Nous ne décrirons qu'un procédé de préparation industrielle : la synthèse :



$$\mathbf{N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3}.$$



113. Schéma d'un tube à catalyse.

L'azote et l'hydrogène se combinent à 500° en présence d'un catalyseur. On opère sous très forte pression, de 200 à 1 000 atmosphères, à 550°; le catalyseur est généralement du fer additionné d'un peu d'alumine. La réaction n'est pas totale car l'ammoniac pur chauffé à 550° en présence du même catalyseur se décompose. C'est une réaction réversible, indiquée par le signe $\rightleftharpoons$.

Le mélange gazeux, comprimé est envoyé dans des tubes à catalyse (*fig. 113* et *114*). A la sortie de ces tubes, les gaz sont refroidis, et l'ammoniac est obtenu à l'état liquide. Les gaz azote et hydrogène n'ayant pas réagi sont « *recyclés* » : on les comprime à nouveau et on les envoie sur le catalyseur.

L'azote provient de l'air par distillation fractionnée de l'air liquide. L'hydrogène est préparé par l'un des procédés déjà indiqués : électrolyse, réduction de la vapeur d'eau par le carbone. On peut aussi l'extraire des gaz provenant de la distillation de la houille qui contiennent presque 50 % d'hydrogène.

Actuellement on prépare une grande partie de cet hydrogène à partir du méthane naturel $\mathbf{CH_4}$ contenu dans les gaz naturels (gaz de Saint-Marcet, gaz de Lacq).

■ **176. Préparations de laboratoire.** — On peut préparer le gaz ammoniac au laboratoire soit par distillation de la solution commerciale et dessiccation du gaz par la chaux vive (*fig. 115*), soit par décom-

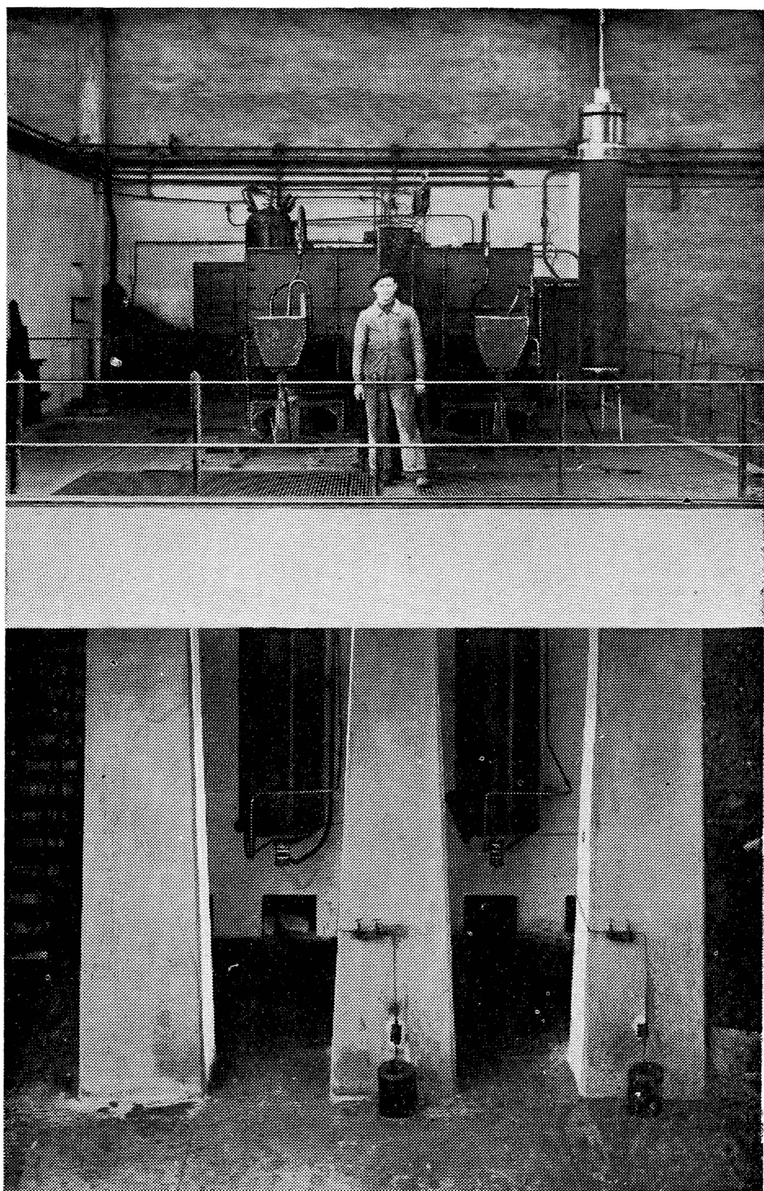
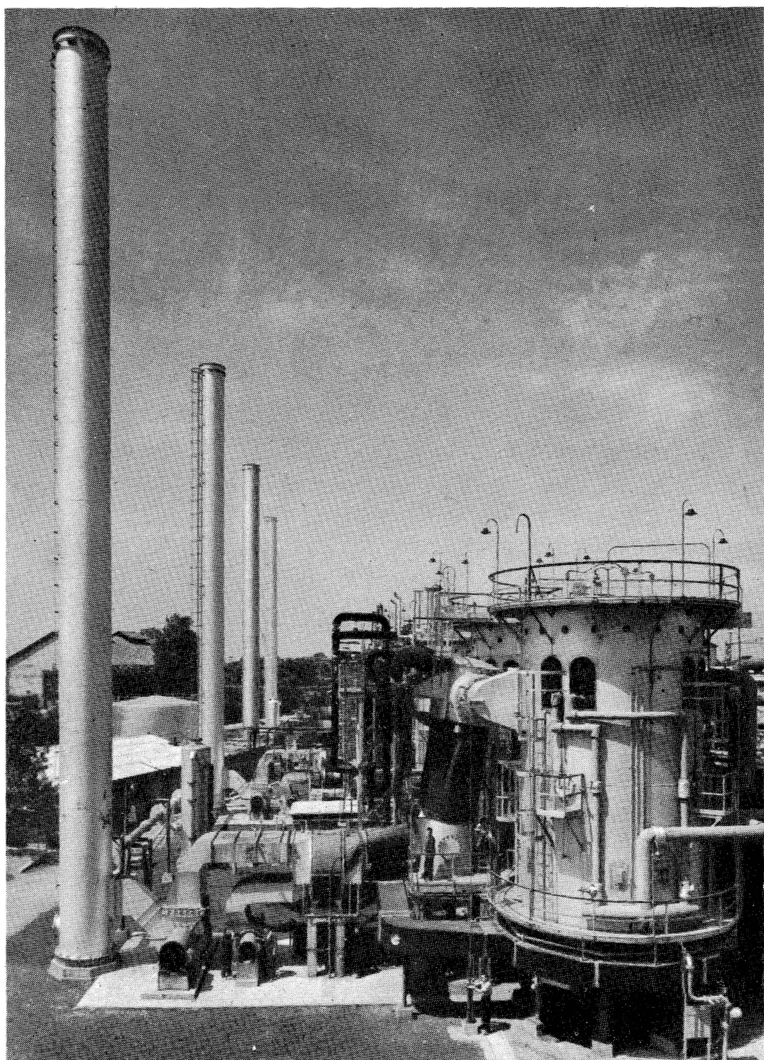


Photo. comm. par l'usine de la « Grande Paroisse », Grand-Quevilly (S.-Mme).

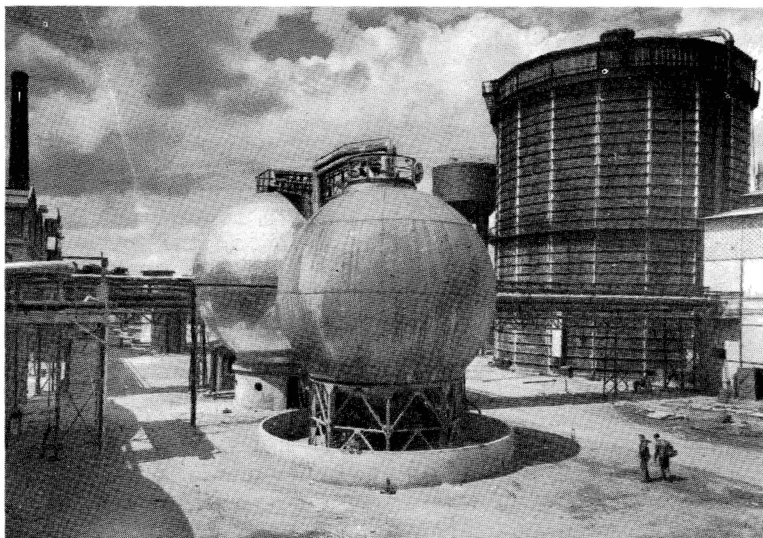
114. Groupe de deux tubes de synthèse de l'ammoniac.
A droite et en haut, on aperçoit une « recharge » de catalyseur.



Cliché Yan-O. N. I. A.

L'industrie de l'ammoniac.

Ateliers de préparation de l'hydrogène par cracking du gaz naturel (méthane) à l'Office National des Industries de l'azote à Toulouse.



Cliché Yan-O. N. I. A.

L'industrie de l'ammoniac.

Stockage d'ammoniac : sphères d'ammoniac liquide et gazomètre de 3 000 m³.

position du chlorure d'ammonium par la chaux vive pulvérisée (*fig. 116*).

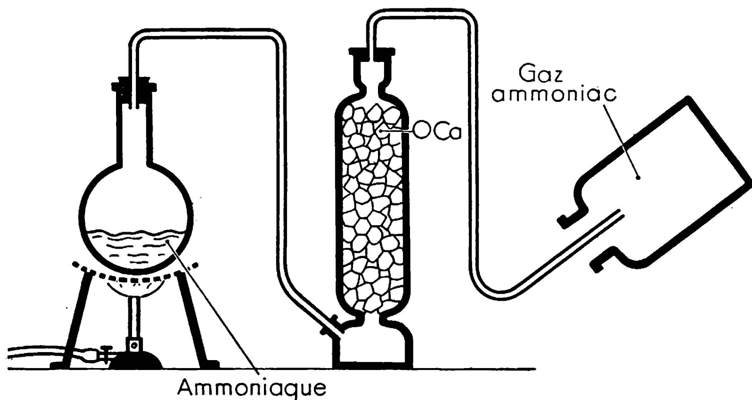
La réaction se formule :



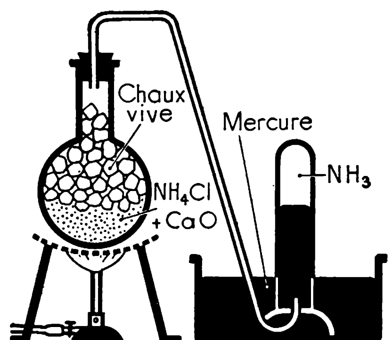
$$2\,NH_4Cl + CaO \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + 2\,NH_3 \nearrow .$$

En chauffant légèrement le gaz ammoniac se dégage. Pour l'obtenir sec, il suffit de placer quelques morceaux de chaux vive dans le ballon au-dessus du mélange.

Le gaz ammoniac peut être recueilli par déplacement (*fig. 115*) ou sur la cuve à mercure (*fig. 116*).



115. Préparation du gaz ammoniac.



116.

La deuxième méthode de préparation est utilisée industriellement pour la récupération de l'ammoniac à partir du chlorure d'ammonium (procédé *Solvay*, § 193).

■ **177. Les principaux sels d'ammonium.** — Les principaux sels d'ammonium sont : le ***chlorure d'ammonium*** $\mathbf{NH_4Cl}$ utilisé dans la fabrication des piles sèches et comme décapant des métaux; le ***sulfate d'ammonium*** $\mathbf{(NH_4)_2SO_4}$ engrais important; le ***nitrate d'ammonium*** $\mathbf{NH_4NO_3}$ qui est à la fois un engrais et un explosif.

On obtient ces sels par action directe des acides correspondants sur l'ammoniaque.

■ **178. Les applications de l'ammoniac.** — En dehors de la fabrication des sels précédents, l'ammoniac est employé pour la synthèse de l'acide nitrique, pour l'obtention de l'urée (engrais, matières plastiques). Actuellement d'ailleurs aux Etats-Unis d'Amérique, on procède directement à des injections d'ammoniac liquide ou de solution ammoniacale dans le sol. Mais l'ammoniac est surtout un *produit intermédiaire* de l'industrie chimique.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*Le **gaz ammoniac** est incolore, d'odeur piquante; il est très facile à liquéfier et très soluble dans l'eau.*

*Peu stable, le gaz ammoniac est un **réducteur.** Sa combinaison avec l'oxygène en présence d'un catalyseur donne de l'oxyde azotique. Cette réaction est utilisée dans la synthèse de l'acide nitrique.*

*La solution de gaz ammoniac dans l'eau ou **ammoniaque** a les propriétés d'une base; ses sels sont appelés sels d'ammonium, nom donné à l'ion ammonium* NH_4^+.

Le procédé industriel le plus important de préparation de l'ammoniac est la synthèse à 550° sous très forte pression (de 200 à 1 000 atmosphères).

Au laboratoire, on prépare le gaz ammoniac soit par distillation de la solution, soit par décomposition du chlorure d'ammonium par la chaux vive.

★ EXERCICES ★

80. — On oxyde en présence de platine 56 l de gaz ammoniac (conditions normales); combien de moles d'oxyde azotique obtient-on? Quel est le volume d'oxygène nécessaire à cette oxydation?

81. — On chauffe à l'ébullition 100 cm³ d'une solution d'ammoniaque; le gaz est envoyé sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge et on recueille ainsi 5,6 l d'azote (dans les conditions normales). Calculer le volume de gaz ammoniac dissous dans un litre de cette solution. Quelle est sa masse?

82. — On dispose d'une solution ammoniacale contenant 448 l de gaz dissous par litre et d'une solution de chlore contenant 2,24 l de chlore par litre. Quel volume de solution ammoniacale faut-il ajouter à 50 cm³ d'eau de chlore pour utiliser la totalité du chlore. Quel volume d'azote recueille-t-on?

83. — Quelle masse de sulfate d'ammonium peut-on fabriquer en saturant complètement 98 kg d'acide sulfurique par le gaz ammoniac?

84. — Les gaz provenant d'un four à catalyse où on a réalisé la synthèse du gaz ammoniac occupent un volume de 1 litre dans les conditions normales. On les envoie dans 20 cm³ d'une solution d'acide sulfurique à 1/10 mole par litre; on dose l'acide restant au moyen d'une solution de soude à 1/10 mole par litre. Il faut 18 cm³ de cette solution de soude pour neutraliser l'acide en excès. En déduire : le nombre de moles de soude utilisée, le nombre de moles d'acide sulfurique en excès, le nombre de moles d'acide sulfurique neutralisé par l'ammoniac et enfin le volume de gaz ammoniac contenu dans un litre du mélange gazeux.

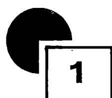
85. — On chauffe 5,25 g de chlorure d'ammonium impur avec un excès de solution de soude : le gaz est recueilli dans 110 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mole par litre. L'excès d'acide chlorhydrique est neutralisé par 12 cm³ d'une solution de soude à 1 mole par litre. Indiquer la masse de chlorure pur dans 100 g du produit commercial.

86. — On veut réaliser un mélange détonant de gaz ammoniac et d'oxygène à partir de 50 cm³ de gaz ammoniac. Quel volume d'oxygène faut-il utiliser? Quel volume d'azote obtiendra-t-on dans cette combustion totale?

CHAPITRE XIX

ACIDE NITRIQUE $HNO_3 = 63$

1. Propriétés physiques.
2. C'est un acide.
3. C'est un oxydant énergique.
4. Préparations industrielles.

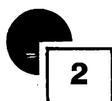


PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

■ **179. Propriétés physiques.** — L'acide nitrique, appelé autrefois acide azotique, est un produit industriel très important dont les deux propriétés principales sont d'être un *acide fort* et un *oxydant.*

L'acide nitrique pur est un liquide incolore, fumant à l'air, de densité 1,54. Il se congèle à — 41°. Il bout à 86° en subissant une décomposition partielle.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions, mais pratiquement on trouve dans le commerce l'*acide nitrique fumant* à 95 % et l'*acide nitrique ordinaire* qui est une solution à 60 %.



C'EST UN ACIDE

■ **180. Caractères acides de la solution étendue.** — Rappelons une fois encore les caractères acides :

1° La solution étendue est *électrolysable;* cependant l'hydrogène ne se dégage pas à la cathode par suite de son oxydation par l'acide nitrique.

Nous admettrons son ionisation totale en solution étendue :

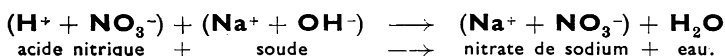


$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-.$$

Les ions NO^-_3 sont appelés des ***ions nitrates.***

2° ***Action sur les indicateurs colorés.*** Les solutions étendues d'acide nitrique, contenant des ions H^+, colorent l'*hélianthine* en rose, le *rouge de méthyle* en rose, le *tournesol* en rouge, mais laissent la *phtaléine* incolore.

3° ***Action sur les bases.*** Versons dans une solution étendue d'acide nitrique, additionnée de quelques gouttes d'hélianthine, une solution de soude jusqu'à virage au jaune, puis évaporons la solution; nous obtenons ***un sel*** cristallisé, le ***nitrate de sodium*** $NaNO_3$.



$$(H^+ + NO_3^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + NO_3^-) + H_2O$$

acide nitrique + soude ⟶ nitrate de sodium + eau.

Ce nitrate de sodium est un engrais important, actuellement préparé par action de l'acide nitrique sur le carbonate de sodium.

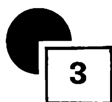
L'acide nitrique réagit de même sur la *potasse* **KOH**, sur la *chaux* $Ca(OH)_2$, sur l'*ammoniaque*, en donnant les nitrates correspondants.

4° ***Action sur les oxydes métalliques.*** L'acide nitrique attaque les oxydes métalliques en donnant des *nitrates solubles*, propriété qui interviendra dans l'action de cet acide sur les métaux. Cependant l'acide pur, ou l'acide fumant n'attaquent pas ces oxydes (voir plus loin : passivité du fer).

5° ***Action sur les sels.*** Seuls les sels d'acides très volatils sont décomposés; la réaction la plus simple est obtenue avec le carbonate de sodium :



$$Na_2CO_3 + 2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NaNO_3 + CO_2 + H_2O.$$



C'EST UN OXYDANT ÉNERGIQUE

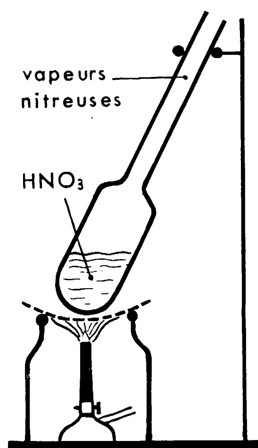
■ **181. Stabilité.** — Chauffons de l'acide nitrique fumant : dès l'ébullition (*fig. 117*) il se décompose et nous voyons apparaître dans le col du matras des vapeurs rutilantes de ***peroxyde d'azote*** NO_2 :



$$2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O.$$

L'acide concentré, peu stable, sera donc un ***oxydant énergique.*** Les solutions étendues contiennent des ions nitrates NO_3^- plus stables que la molécule HNO_3, cependant ces solutions sont encore oxydantes, mais les réactions qu'elles produisent sont moins violentes.

■ **182. Oxydation des métaux.** — Les métaux sont presque tous des *éléments réducteurs;* aussi sont-ils tous attaqués par l'acide nitrique (sauf l'or et le platine). Il y a *oxydation du métal* et l'*oxyde formé est dissous dans l'acide en donnant un nitrate.* ***Il ne se dégage jamais***



117.

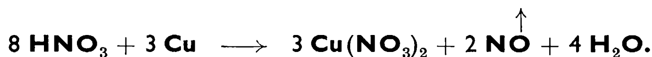
d'hydrogène, mais des oxydes de l'azote ou même de l'azote, suivant la nature du métal et la concentration de l'acide.

1° ***Cuivre.*** — L'acide nitrique est le meilleur « solvant » du cuivre. Versons de l'acide étendu sur du cuivre : il se dégage des ***vapeurs rutilantes,*** le cuivre disparaît peu à peu et la solution prend une ***teinte***



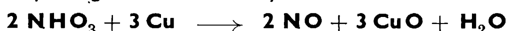
118. Gravure de la lettre A sur une plaque de cuivre.

bleue caractéristique des sels de cuivre. La réaction globale observée est la suivante :



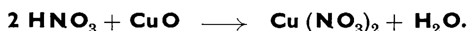
$$8\,\mathbf{HNO_3} + 3\,\mathbf{Cu} \longrightarrow 3\,\mathbf{Cu(NO_3)_2} + 2\,\mathbf{NO}\uparrow + 4\,\mathbf{H_2O}.$$

On peut supposer que le cuivre a d'abord donné l'oxyde CuO par réduction de l'acide nitrique, agissant comme oxydant :



$$2\,\mathbf{NHO_3} + 3\,\mathbf{Cu} \longrightarrow 2\,\mathbf{NO} + 3\,\mathbf{CuO} + \mathbf{H_2O}$$

puis cet oxyde donne un sel, le nitrate de cuivre, l'acide nitrique agissant alors comme acide :



$$2\,\mathbf{HNO_3} + \mathbf{CuO} \longrightarrow \mathbf{Cu\,(NO_3)_2} + \mathbf{H_2O}.$$

L'oxyde azotique s'unit à l'oxygène de l'air pour donner le peroxyde $\mathbf{NO_2}$ rouge. On utilise cette action dans la gravure sur cuivre (*fig. 118*).

2° ***Fer. L'acide nitrique étendu, versé sur un clou, l'attaque;*** il se dégage des vapeurs nitreuses rousses. La même expérience faite avec l'acide fumant ne donne rien : ***le fer n'est pas attaqué par l'acide nitrique fumant.*** Bien plus, le fer ainsi mis en contact avec l'acide fumant n'est plus attaqué par l'acide ordinaire : le fer est devenu ***passif.*** Cette passivité cesse si on touche le fer avec le fil de cuivre.

Le fer a été oxydé superficiellement par l'acide fumant, mais l'oxyde particulier obtenu n'est pas soluble dans l'acide, fumant ou étendu, et l'attaque cesse.

L'acier ordinaire est attaqué par l'acide nitrique, ce qui prohibe l'usage industriel de canalisations ou de récipients en acier ordinaire.

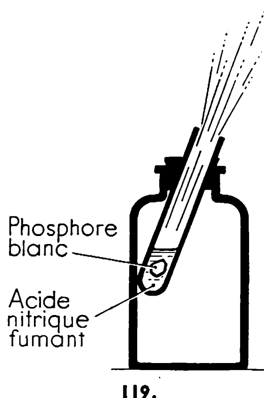
On a cependant trouvé des aciers spéciaux, au chrome ou au silicium, qui résistent à l'acide nitrique de toute concentration.

3° ***Aluminium.*** L'*aluminium pur n'est pas attaqué* à la température ordinaire par l'acide nitrique pur ou étendu : celà justifie son emploi dans les industries qui utilisent cet acide.

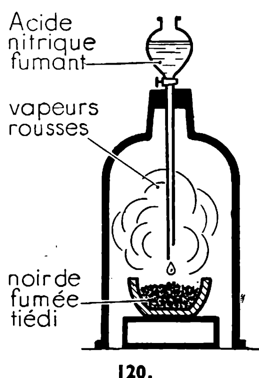
■ **183. Oxydation des éléments non métalliques réducteurs.** — Nous avons indiqué que le soufre, le phosphore, le carbone sont des réducteurs. Ces corps sont oxydés par l'acide nitrique qui les transforme en acides sulfurique, phosphorique, carbonique.

Chauffons un morceau de ***soufre*** avec un peu d'acide nitrique fumant : des vapeurs rutilantes se dégagent, preuve d'une réduction de l'acide en oxydes de l'azote. Versons le liquide dans un verre d'eau et ajoutons du chlorure de baryum : un précipité blanc de sulfate apparaît, ce qui indique la formation d'acide sulfurique.

Dans un tube à essais contenant un peu d'acide fumant (*fig. 119*),



119.



120.

laissons tomber un petit morceau de ***phosphore blanc.*** Il se produit une réaction très violente avec projections : il faut prendre de grandes précautions, et réaliser l'expérience sous une hotte fermée.

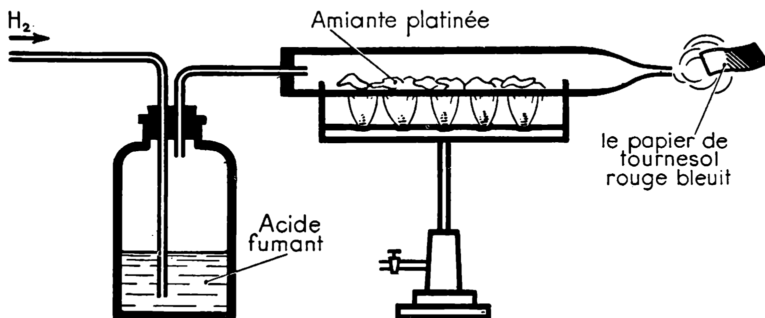
Dans un têt en terre faisons tiédir (60 à 70°) du ***noir de fumée*** et, sous une cloche, laissons tomber goutte à goutte de l'acide fumant (*fig. 120*); le carbone est porté à l'incandescence et des vapeurs rutilantes envahissent la cloche.

■ **184. Action de l'hydrogène.** — Faisons barboter un courant d'hydrogène dans de l'acide fumant et envoyons le mélange de vapeurs d'acide et d'hydrogène dans un tube chauffé au rouge : il se forme de la vapeur d'eau et de l'azote. Mais si le tube contient un catalyseur, dès 400° il apparaît de l'ammoniac (*fig. 121*) qui bleuit un papier de tournesol.

L'hydrogène naissant, produit dans l'acide même, peut réduire cet acide nitrique à la température ordinaire en donnant des vapeurs nitreuses.

■ **185. Oxydation des composés.** — Le pouvoir oxydant de l'acide nitrique se manifeste envers de nombreux composés.

Citons l'oxydation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique déjà rencontrée (§ 142).



121. Réduction catalytique de l'acide nitrique.

L'acide chlorhydrique libère du chlore en présence d'acide nitrique : le mélange des deux acides est appelé ***eau régale;*** il dissout l'or, alors que ce métal n'est attaqué par aucun des deux acides pris isolément. On utilise souvent cette eau régale dans l'analyse des alliages : les métaux constituants sont transformés en chlorures.

De nombreux composés organiques s'enflamment au contact de l'acide nitrique fumant, tels l'essence de térébenthine, le bois, la paille.

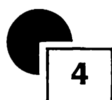
◇ **186. Les nitrates sont des oxydants.** — De nombreux nitrates sont instables et, libérant de l'oxygène, sont des oxydants énergiques. Ainsi certains d'entre eux, comme le nitrate de potassium, interviennent dans la constitution des poudres : la *poudre noire* est un mélange de *fleur de soufre*, de *carbone* et de *nitrate de potassium*. Le nitrate d ammonium NH_4NO_3 est très instable et intervient dans certains explosifs (explosifs Favier). Certaines catastrophes récentes sont dues à son explosion : celles de Texas City et du navire *l'Océan* dans le port de Brest le 28 juillet 1947.

◇ **187. Action sur les corps organiques.** — L'acide nitrique possède encore une propriété fort importante : certains corps organiques tels que le benzène donnent des *dérivés nitrés.* Ceux-ci interviennent dans l'industrie des explosifs, des matières colorantes, des parfums.

Il faudrait encore citer d'autres composés obtenus en chimie organique par action de l'acide nitrique sur la glycérine, sur la cellulose : ce sont les nitrates de glycérine, de cellulose, explosifs ou poudres sans fumée. La *nitroglycérine* est un nitrate de glycérine; mélangée à de la brique pilée qui la stabilise, elle est utilisée sous le nom de *dynamite.*

◇ **188. Caractères analytiques.** — L'acide nitrique dégage des vapeurs rutilantes au contact du cuivre. Les nitrates chauffés avec l'acide sulfurique et des copeaux de cuivre dégagent de même des vapeurs nitreuses.

Les nitrates étant tous solubles, on ne peut obtenir de précipités caractéristiques des ions NO_3^-, alors que les chlorures et les sulfates ont été caractérisés respectivement par des précipités de chlorure d'argent et de sulfate de baryum.



PRÉPARATION INDUSTRIELLE

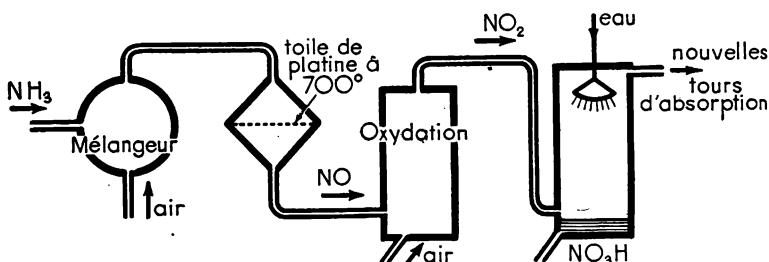
■ **189. État naturel.** — On trouve au Chili d'importants gisements de ***nitrate de sodium*** provenant de la fermentation nitrique de sels ammoniacaux existant dans le *guano*. Du nitrate de potassium se forme dans les alluvions déposés par le Nil et le Gange après les crues de ces fleuves. Enfin du nitrate de calcium apparaît sur les murs humides on l'appelle communément le salpêtre.

Pendant longtemps, l'industrie a préparé l'acide nitrique en décomposant le nitrate de sodium du Chili par l'acide sulfurique. Ce procédé est actuellement abandonné, et un seul mode de préparation industrielle est à signaler : c'est la synthèse réalisée par le procédé *Ostwald* à partir du gaz ammoniac.

■ **190. Synthèse de l'acide nitrique.** — Cette opération comporte les phases suivantes :

1° ***Oxydation du gaz ammoniac*** en oxyde azotique **NO**.

2° ***Oxydation*** de cet oxyde azotique en peroxyde d'azote $\mathbf{NO_2}$.

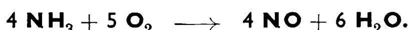


122. Schéma de la synthèse de l'acide nitrique.

3° ***Oxydation et réduction simultanées*** du peroxyde d'azote au contact de l'eau.

Le schéma de la *figure 122* résume ces différentes phases.

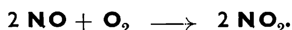
L'oxydation du gaz ammoniac est réalisée en envoyant un mélange de gaz ammoniac et d'air sur de la toile de platine à une température de 700 °C à 800 °C.



$$4\ \mathbf{NH_3} + 5\ \mathbf{O_2} \longrightarrow 4\ \mathbf{NO} + 6\ \mathbf{H_2O}.$$

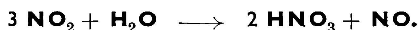
Cette réaction dégage beaucoup de chaleur et la température du platine se maintient à 700 °C.

La deuxième phase se produit dès que la température s'abaisse au dessous de 500 °C :



$$2\ \mathbf{NO} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\ \mathbf{NO_2}.$$

Enfin, troisième phase, les gaz refroidis vers 40° réagissent sur l'eau (*fig. 123*) :



$$3\ \mathbf{NO_2} + \mathbf{H_2O} \longrightarrow 2\ \mathbf{HNO_3} + \mathbf{NO}.$$

On voit qu'une partie de l'azote se retrouve sous forme d'oxyde azotique **NO** qui peut servir à nouveau : on recommence les deux dernières opérations plusieurs fois dans des tours ou cylindres d'absorption. On obtient finalement de l'acide nitrique à 55 % ; il faut le concentrer pour de nombreux usages.

Une modification du procédé précédent permet d'obtenir directement de l'acide fumant à 95 %.

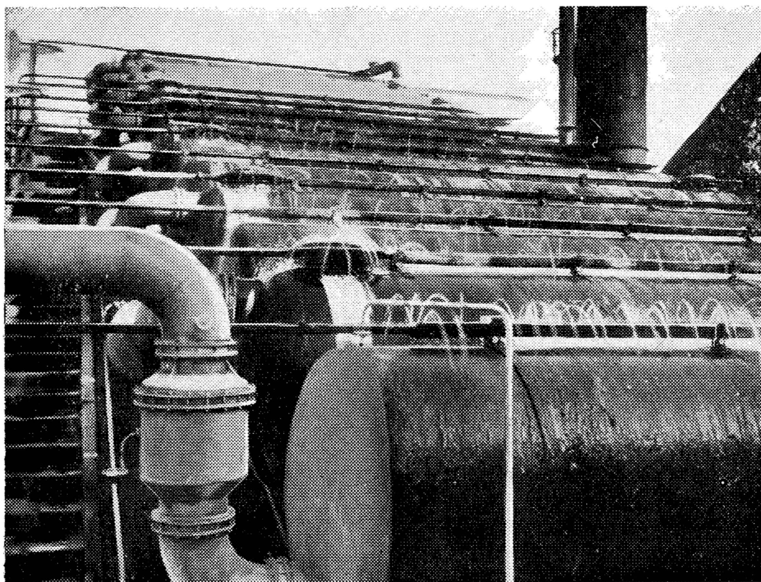


Photo communiquée par la Cie Saint-Gobain, Grand-Quevilly (S.-Inf.).

123. Cylindres d'absorption des vapeurs nitreuses et rampes de refroidissement.

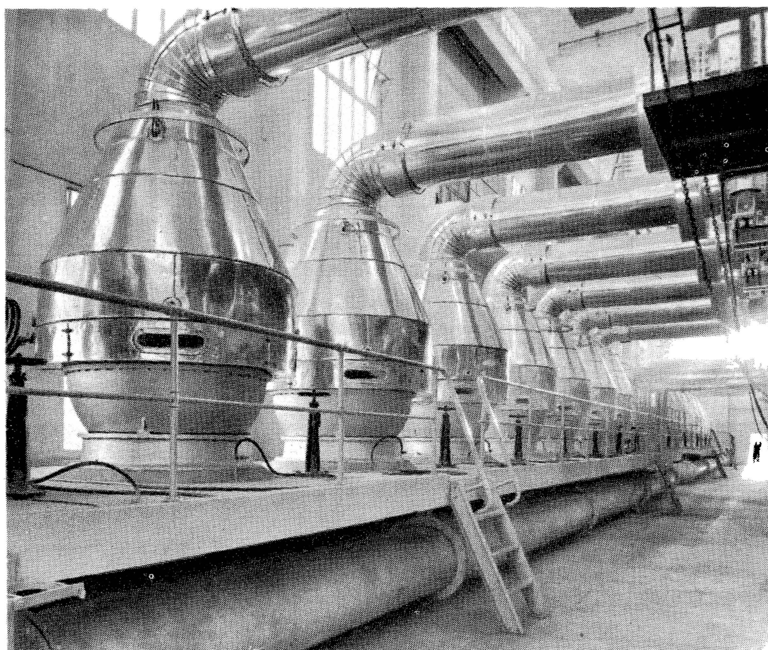
¶ **Remarque :** L'oxyde azotique a été préparé par oxydation directe de l'azote dans l'arc électrique vers 2 500°. Le rendement de cette oxydation est mauvais et le procédé n'est plus utilisé.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

*L'**acide nitrique** pur est un liquide incolore, fumant à l'air, miscible à l'eau en toutes proportions.*

Il possède toutes les propriétés caractéristiques des acides : il est électrolysable, réagit sur la soude, colore l'hélianthine en rose, le tournesol en rouge, et décolore la phtaléine du phénol colorée par une base.

*L'acide nitrique est un **oxydant** énergique. Son action sur les métaux est complexe : il se forme un nitrate, mais il se dégage des produits de réduction de l'acide nitrique, azote ou oxydes de l'azote. Il attaque le cuivre;*



Cliché Yan-O. N. I. A.

L'industrie de l'acide nitrique.

Fours d'oxydation de l'ammoniac.

le fer est passif avec l'acide fumant, mais réduit l'acide étendu. Les métalloïdes comme le soufre, le phosphore, le carbone sont oxydés.

Les ***nitrates*** *sont oxydants, tels le nitrate de potassium, le nitrate d'ammonium.*

L'industrie prépare l'acide nitrique par synthèse par ***oxydation de l'oxyde azotique*** *et action sur l'eau du peroxyde d'azote.*

★ EXERCICES ★

87. — On attaque 7,95 g de cuivre par un excès d'acide nitrique. Calculer le nombre d'atomes-gramme de cuivre correspondant. En admettant qu'il se forme uniquement de l'oxyde azotique, calculer le nombre de moles de ce composé ainsi obtenu. En déduire sa masse et son volume normal.

88. — L'attaque du fer par l'acide nitrique très étendu donne un gaz incolore, l'oxyde azoteux N_2O et du nitrate ferrique. Formuler la réaction ; calculer la masse de fer nécessaire à l'obtention de 8,4 litres de ce gaz.

89. — Quand on fait passer des vapeurs d'acide nitrique sur du cuivre chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'oxyde de cuivre et de l'eau. Écrire la réaction et calculer le volume d'azote obtenu, la masse d'oxyde de cuivre formé avec 6,3 g d'acide pur.

90. — On attaque 4,8 g de soufre par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. La liqueur obtenue est étendue à 1 litre. On en prélève 100 cm³ auxquels on ajoute un excès de chlorure de baryum. Il se produit un précipité. Quelle est sa formule et quelle est sa masse? — *Rép.* $BaSO_4$; 3,495 g.

91. — Admettant que la poudre de chasse est un mélange correspondant à peu près à la composition suivante : $10\ KNO_3 + 4\ S + 12\ C$, calculer le pourcentage de chacun des constituants.

Même question pour la poudre de guerre : $16\ KNO_3 + 7\ S + 21\ C$; et pour la poudre de mine : $6\ KNO_3 + 6\ S + 15\ C$.

92. — Quelle masse de nitrate de sodium pur faut-il traiter (par l'acide sulfurique pour obtenir 20 centilitres d'acide nitrique, HNO_3, la densité de cet acide étant voisine de 1,5?

(*B. E. Bordeaux.*)

93. — On chauffe 150 kg de nitrate de sodium, renfermant 5 % de chlorure de sodium, avec de l'acide sulfurique. Les produits volatils qui se dégagent vont se condenser dans 20 kg d'eau. Quelle est la composition centésimale du liquide obtenu lorsque la distillation est terminée?

94. — On chauffe, dans une cornue, un mélange de nitrate de sodium pur et d'acide sulfurique concentré. Quel est le produit volatil qui distille au cours de l'opération? Quand cette distillation est terminée, on obtient, dans la cornue, 26,2 g de résidu solide exempt de nitrate. Ce résidu se dissout complètement dans 2 litres d'eau distillée et la solution obtenue rougit le tournesol; que pouvez-vous en déduire? Pour obtenir un liquide sans action sur le tournesol, il faut ajouter, à la solution précédente, 100 cm³ d'une solution contenant 40 g de soude caustique par litre. Quelle est la composition du résidu solide et comment peut s'écrire la réaction? (*Arts et Métiers.*)

95. — Déterminer le titre (nombre de moles par litre) de l'acide nitrique du commerce d'après les opérations suivantes.

On prend 10 cm³ de la solution commerciale et on étend à 100 cm³. On prélève 10 cm³ de la solution étendue et on ajoute peu à peu une solution normale de soude (contenant 1 molécule gramme par litre). Il faut verser 11,2 cm³ de cette solution pour neutraliser l'acide.

96. — Un gramme d'un alliage d'argent et de cuivre est dissous dans l'acide nitrique; à la solution obtenue, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès. Quelle est la nature et la formule du précipité blanc obtenu? Ce précipité a une masse égale à 1,06 g. Quel est le titre de l'alliage?

★ LECTURE ★

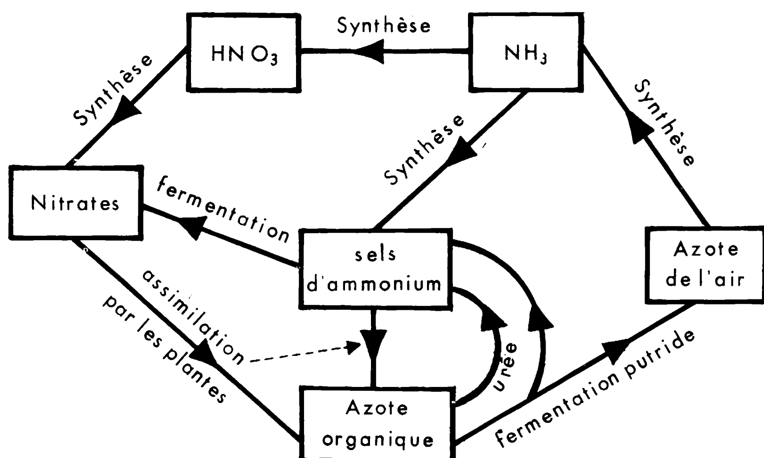
L'azote minéral et organique : le cycle de l'azote.

Dans l'état actuel de la science chimique, nous ne pouvons pas réaliser industriellement la synthèse des aliments azotés nécessaires à l'homme. Il nous faut laisser ce soin aux végétaux qui transforment l'azote des nitrates ou des sels ammoniacaux du sol en azote dit « *organique* ». Les animaux et l'homme peuvent alors assimiler ces composés complexes.

A part quelques végétaux qui, comme les légumineuses vivant en symbiose avec certaines bactéries, peuvent grâce à ces bactéries assimiler directement une petite quantité d'azote atmosphérique, la plupart des autres plantes prennent l'azote dans les composés minéraux du sol. Le sol s'appauvrirait donc en azote s'il ne récupérait régulièrement ces produits azotés. Parmi ceux-ci les nitrates sont des composés de choix et d'action rapide. Ils proviennent des sels d'ammonium qui subissent souvent deux fermentations successives : la *fermentation nitreuse* qui les transforme en nitrites et la *fermentation*

nitrique qui transforme ces derniers en nitrates, sous l'action de bactéries. Ces fermentations correspondent à des réactions d'assimilation.

L'azote étant ainsi passé dans les aliments végétaux, que devient-il? Une partie est éliminée quotidiennement par l'homme et certains animaux sous forme d'urée (urine des mammifères) de formule $CO(NH_2)_2$. Enfin les fermentations putrides qui se produisent après la mort des êtres vivants donnent des sels ammoniacaux et aussi un peu d'azote libre qui s'échappe dans l'atmosphère : on voit que tout l'azote ne retourne pas au sol. Il est donc souhaitable de pouvoir transformer l'azote atmosphérique pour compenser cette perte et aussi pour augmenter la production des aliments nécessitée par l'accroissement de la population mondiale. On peut résumer ces transformations par un schéma qu'il est classique d'appeler le ***cycle de l'azote.***

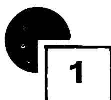


Représentation schématique du ***Cycle de l'azote.***

CHAPITRE XX

CARBONE C = 12

- 1. Les nombreuses variétés de carbone.
- 2. Le carbone est un réducteur.



LES NOMBREUSES VARIÉTÉS DE CARBONE

■ **191. Définition du carbone.** — La combustion de substances très diverses telles que les charbons, le graphite, le diamant donne toujours du *gaz carbonique*. Ces substances contiennent donc toutes un des constituants du gaz carbonique, le carbone. Mais elles ne sont pas elles-mêmes du carbone pur : la combustion de la houille donne de la vapeur d'eau, du gaz sulfureux, etc., indiquant la présence d'hydrogène et de soufre. La houille est un mélange de carbone et de composés du carbone. Il reste aussi un résidu solide, ou cendres, constitué par des sels. Lorsque le poids des cendres va en diminuant et lorsque la richesse en gaz carbonique des produits gazeux augmente, on dit que la variété de charbon est de plus en plus pure. Nous pouvons donner la définition suivante du carbone :

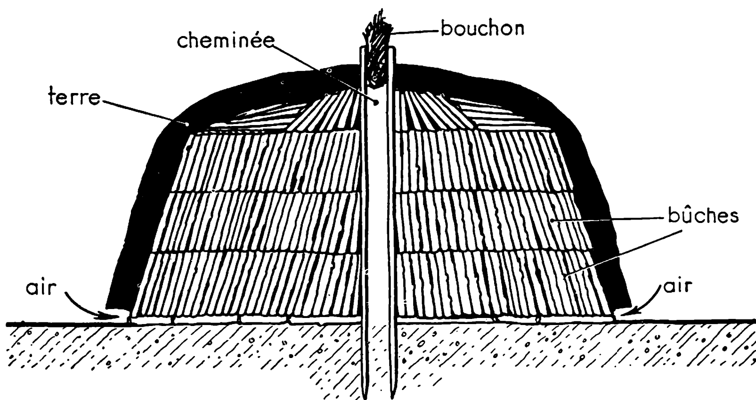
▶ ***Définition.*** *On appelle carbone pur tout corps qui se combinant à l'oxygène en excès donne uniquement du gaz carbonique dans un rapport égal à* $\frac{11}{3}$ *de son propre poids.*

■ **192. Variétés cristallisées : diamant et graphite.** — On trouve à l'état naturel deux variétés cristallisées de carbone à peu près pur, le ***diamant*** (Afrique australe, Indes, Brésil) et le ***graphite*** (Ceylan, Madagascar, Sibérie). Il est remarquable de signaler l'antagonisme des propriétés physiques de ces deux variétés.

Le diamant est ***le plus dur*** de tous les minéraux : il raie tous les autres corps. On utilise des variétés colorées de diamant pour le forage des roches, la taille du verre. Le diamant pur est incolore et possède un pouvoir réflecteur élevé, ce qui le fait utiliser en joaillerie (feux du

diamant). Le diamant est dense, d = 3,5. Il ne conduit pas le courant électrique.

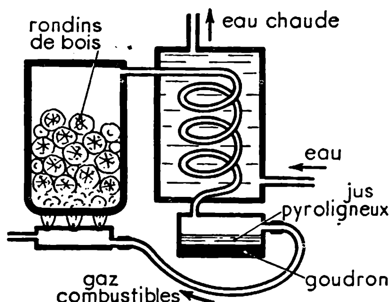
Le graphite est au contraire ***très tendre,*** d'où son utilisation dans la fabrication de crayons; mélangé à une huile minérale, c'est un lubrifiant. Le graphite est un solide gris moins dense que le diamant : *d* = 2,2. Il est conducteur du courant électrique, ce qui le fait utiliser dans la fabrication de creusets d'aciérie ou d'électrodes pour arc ou bacs électrolytiques.



124. Meule à charbon de bois.

■ 193. Variétés dites amorphes.

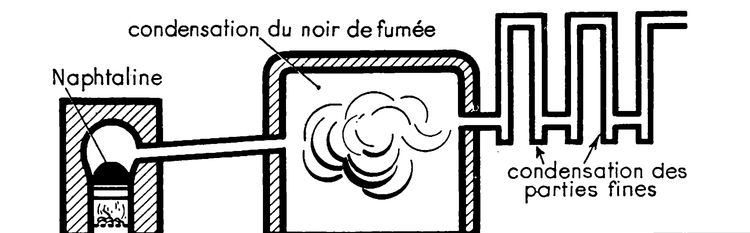
— Il existe de nombreuses variétés plus ou moins pures de carbone amorphe. On les obtient par décomposition par la chaleur (pyrolyse) de substances contenant du carbone. Citons le *charbon de sucre*, variété assez pure obtenue par calcination du sucre, le *charbon de bois*, le *noir de fumée* et le *noir animal*, le *noir de carbone* (carbon black).



125. Distillation du bois en vase clos.

Le charbon de bois, obtenu autrefois par calcination de bois rangé en meules (*fig. 124*), est préparé actuellement par calcination du bois en vase clos (*fig. 125*). On obtient des gaz combustibles, des vapeurs condensables contenant de l'acide acétique (acide pyroligneux). Il reste un résidu solide poreux qui possède la propriété de fixer les gaz sur sa surface : phénomène *d'adsorption*. On utilise cette propriété dans les masques à gaz asphyxiants, et dans les ampoules de radiographie pour absorber les gaz résiduels et parfaire le vide.

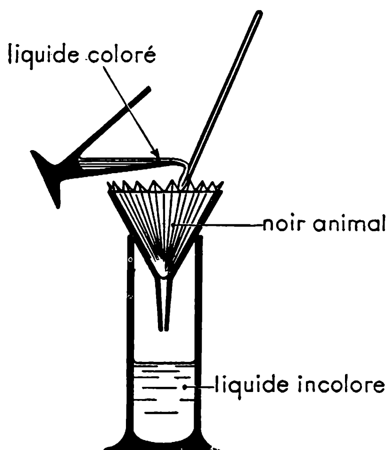
Le *noir de fumée* est obtenu par combustion incomplète de substances organiques (*fig. 126*) telles que les résines, la naphtaline. C'est un carbone impur utilisé pour la fabrication des encres fines.



126. Fabrication du noir de fumée.

Le *noir animal* s'obtient par calcination des cs en vase clos. Il renferme des sels de calcium provenant des os. Il a un pouvoir adsorbant très grand pour les matières colorantes et pour les gaz dissous : expérience de décoloration (*fig. 127*).

Le *noir de carbone* est préparé à partir de carbures d'hydrogène gazeux (méthane, acétylène) : on les décompose par une forte élévation de température. On obtient ainsi une poudre très fine de carbone, qui est notamment utilisée dans l'industrie du caoutchouc : cette poudre ajoutée au caoutchouc pendant sa fabrication rend ce dernier beaucoup plus résistant.



127. Décoloration par le noir animal.

■ **194. Les différentes variétés de charbons.** — On donne le nom de charbons de terre à des variétés impures de carbone provenant de la décomposition lente des végétaux enfouis dans le sol, de la fossilisation des forêts anciennes. On peut résumer cette formation par le schéma suivant qui précise en même temps les noms des variétés :

bois ⟶ tourbe ⟶ lignite ⟶ houille ⟶ anthracite

La *tourbe* se trouve dans certaines régions marécageuses; c'est un combustible très pauvre. Desséchée, elle peut contenir de 40 à 50 % de carbone.

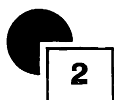
Le *lignite* se rencontre dans les terrains secondaires ou tertiaires. Certaines variétés peuvent contenir 70 % de carbone. La distillation des lignites à basse température donne des produits chimiques intéressants (production d'essence par les Allemands pendant la dernière guerre).

La *houille* contient de 70 à 90 % de carbone; on l'utilise directement comme combustible mais sa distillation en vase clos est très importante. On obtient ainsi des gaz combustibles renfermant souvent 50 % d'hydrogène et 35 % de méthane, des liquides (benzol industriel,

goudrons de houille) et un résidu solide, le *coke*, qui est du carbone presque pur. Ce coke est le carbone industriel par excellence.

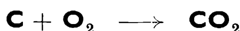
L'*anthracite*, qui renferme de 90 à 95 % de carbone est surtout utilisé comme combustible; sa distillation ne donne que très peu de produits volatils.

Actuellement on ne se contente plus de distiller la houille; de nombreuses recherches se poursuivent en vue d'utiliser les composés complexes existant dans la houille pour des synthèses industrielles. C'est le but de la *carbochimie*.



LE CARBONE EST UN RÉDUCTEUR

■ **195. Combustion du carbone.** — Un morceau de charbon de bois chauffé vers 500° brûle dans l'air et encore mieux dans l'oxygène. Le gaz obtenu par combustion *trouble l'eau de chaux;* c'est du ***gaz carbonique***



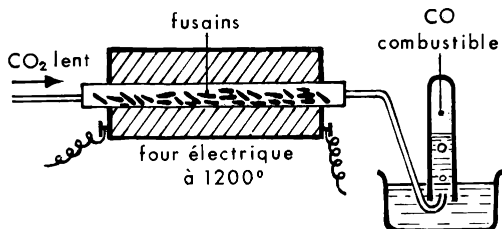
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Cette combustion dégage beaucoup de chaleur; 1 g de carbone pur céderait en brûlant 8 000 calories. Aussi utilise-t-on le carbone pour le chauffage et pour la production d'énergie électrique (centrales thermiques). La grande quantité de chaleur dégagée montre l'affinité du carbone pour l'oxygène, le carbone est un ***élément réducteur.***

■ **196. Réduction du gaz carbonique : oxyde de carbone.** — Le gaz carbonique, passant sur du carbone au rouge vif, au-dessus de 1 000° donne un gaz très toxique qui brûle avec une flamme bleue : c'est de l'*oxyde de carbone* **CO** (*fig. 128*). Le gaz carbonique a été réduit par le carbone selon la réaction :



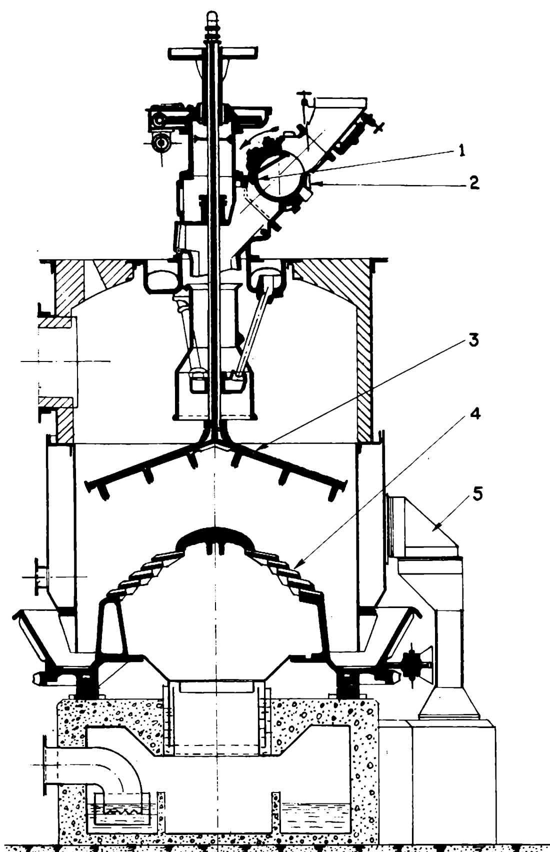
$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO.$$



128.

Cette réaction commence vers 400-500 °C mais elle ne devient totale qu'au-dessus de 1 000 °C.

Ainsi le carbone possède *deux degrés d'oxydation* correspondant au gaz carbonique et à l'oxyde de carbone.

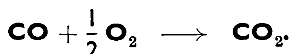


129. Schéma d'un gazogène moderne.

Le chargement du combustible, coke ou charbon, est assuré par un distributeur rotatif (1, 2) formant « sas » étanche. Un bras de malaxage en V retourné (3) assure une bonne répartition du combustible. La grille pyramidale (4) à section curviligne triangulaire entraînée d'un mouvement de rotation assure une extraction correcte des mâchefers. L'air arrive en (5) et le gaz sort par une tuyère à gauche et en haut de la cuve réfractaire.

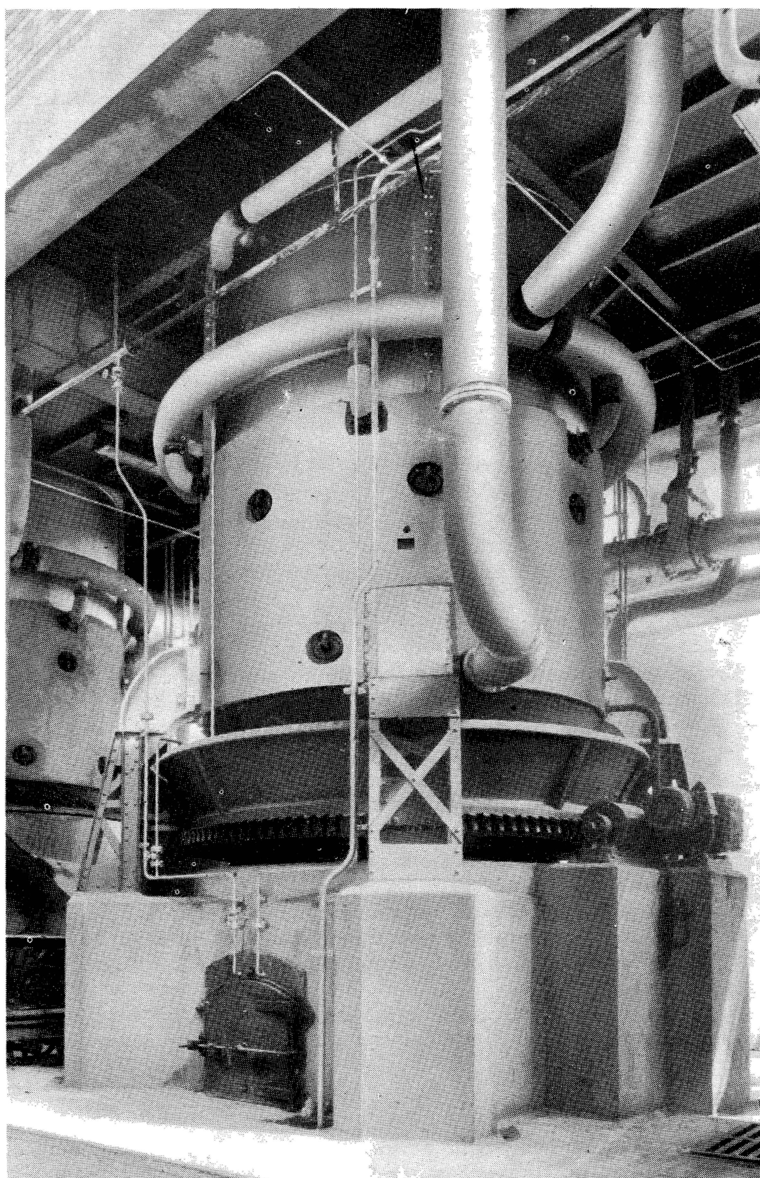
Cette réaction de réduction du gaz carbonique est utilisée industriellement dans les *gazogènes* (*fig. 129* et *129 bis*). Le gaz qui s'en échappe est un mélange d'oxyde de carbone, d'azote et d'un peu de gaz carbonique : c'est le gaz pauvre. On l'utilise comme ***combustible*** et comme ***gaz réducteur.***

L'oxyde de carbone brûle en effet :



$$CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2.$$

La chaleur dégagée dans cette réaction est du même ordre de grandeur que celle dégagée dans la combustion de l'hydrogène; l'***oxyde de***



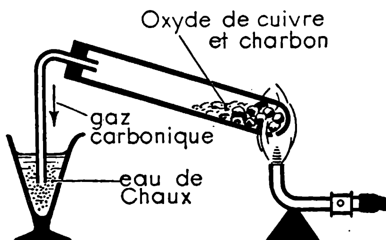
Cliché A. Gérard Cie Gle de constructions de fours.

129 bis. Photographie de la partie inférieure d'un gazogène schématisé sur la figure 129 : la grille tournante. Le chargement se fait à l'étage supérieur.

carbone est un réducteur analogue à l'hydrogène. Nous verrons qu'il réduit les oxydes de fer, ce qui justifie son utilisation dans la métallurgie du fer.

■ **197. Propriétés réductrices du carbone.** — Le carbone, à haute température, réduit presque tous les oxydes, que ce soit des oxydes métalliques ou des anhydrides d'acides.

Chauffons un mélange de charbon en poudre et d'***oxyde de cuivre*** noir **CuO** (*fig. 130*); du gaz carbonique se dégage, qui trouble l'eau de chaux. En opérant sur une petite quantité d'oxyde on voit rapidement apparaître du cuivre rouge Cu. Il s'est produit la réaction suivante :



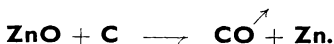
130. Réduction de l'oxyde de cuivre par le charbon.



$$2\,\mathbf{CuO} + \mathbf{C} \longrightarrow \mathbf{CO_2}\nearrow + 2\,\mathbf{Cu}.$$

La même expérience réussirait avec les oxydes de plomb, de fer.

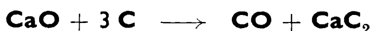
L'***oxyde de zinc*** n'est réduit qu'à 1 100° (il l'est par l'hydrogène à 1 200° seulement) et il se forme alors de *l'oxyde de carbone* :



$$\mathbf{ZnO} + \mathbf{C} \longrightarrow \mathbf{CO}\nearrow + \mathbf{Zn}.$$

Cette réaction est utilisée dans la métallurgie du zinc.

La chaux n'est réduite qu'au four électrique :



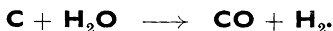
$$\mathbf{CaO} + 3\,\mathbf{C} \longrightarrow \mathbf{CO} + \mathbf{CaC_2}$$

on obtient du carbure de calcium.

Parmi les anhydrides d'acides et les acides réduits par le carbone, citons l'*acide sulfurique*, l'*acide nitrique*, l'*anhydride phosphorique* $\mathbf{P_2O_5}$ à 2 000° (préparation du phosphore au four électrique), le *gaz carbonique* comme nous l'avons déjà vu.

Les sels très oxygénés sont également réduits : du nitrate de potassium $\mathbf{KNO_3}$ ou du chlorate de potassium $\mathbf{KClO_3}$ projetés sur le fusain porté au rouge *fusent*. Il y a décomposition du sel et combustion vive du carbone.

Rappelons enfin la réduction de la vapeur d'eau au rouge qui donne au-dessus de 1 000° un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'oxyde de carbone, appelé gaz à l'eau



$$\mathbf{C} + \mathbf{H_2O} \longrightarrow \mathbf{CO} + \mathbf{H_2}.$$

Ce gaz à l'eau est utilisé comme combustible, mais conduit également à de nombreuses synthèses industrielles.

¶ **Remarque :** Avec le *soufre*, le carbone donne un solvant déjà rencontré : le *sulfure de carbone*. Enfin il existe plusieurs centaines de mille de composés du carbone avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote : ce sont les *corps organiques* dont la chimie mérite une étude particulière (chimie organique).

■ 198. **Action du carbone sur l'hydrogène et les métaux. —** A 800 °C le carbone se combine à l'hydrogène pour donner du *méthane* $\mathbf{CH_4}$; dans l'arc électrique, on obtient un peu d'*acétylène* $\mathbf{C_2H_2}$. Le carbone se combine également aux métaux : nous avons rencontré le *carbure de calcium* $\mathbf{CaC_2}$. Dans les aciers, on trouve un carbure de fer, la *cémentite* $\mathbf{Fe_3C}$.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

Le ***carbone*** *est une substance qui, se combinant à l'oxygène en excès, donne uniqement du gaz carbonique dans un rapport égal à* $\frac{11}{3}$ *de son propre poids.*

Il existe de nombreuses variétés de carbone. Deux sont cristallisées : le diamant et le graphite. Parmi les variétés amorphes, il faut citer le charbon de bois, le charbon de sucre, le noir de fumée et le noir animal.

*Le carbone a deux degrés d'oxydation correspondant à l'****oxyde de carbone CO*** *et au gaz carbonique* CO_2. *Le* ***gaz carbonique*** *se forme par combustion dans un excès d'oxygène; l'oxyde de carbone s'obtient à 1 000° par réduction du gaz carbonique.*

Le carbone réduit de nombreux oxydes métalliques, d'où son emploi en métallurgie; il réduit les acides sulfurique, nitrique, l'anhydride phosphorique, ainsi que la vapeur d'eau au rouge (gaz à l'eau).

★ EXERCICES ★

97. — On réduit 7,96 g d'oxyde de cuivre par du carbone; quelle est la masse de cuivre obtenu ? Quel est le volume de gaz carbonique formé ?

98. — Le gaz à l'eau est utilisé comme combustible. Calculer le volume d'air nécessaire à la combustion de 1 m³ de ce gaz. Quel est le volume de gaz carbonique obtenu ?

99. — On réduit 8,14 g d'oxyde de zinc à 1 100°; calculer le volume d'oxyde de carbone formé (volume ramené aux conditions normales).

100. — On fabrique du carbure de calcium à partir de 840 kg de chaux vive. Quelle est la masse de carbone utilisé ?

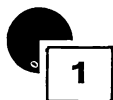
101. — Les gaz sortant d'un gazogène à 800° ont à peu près la composition suivante : 65,7 % N_2, 33,7 % CO et 0,6 % CO_2. Quel volume d'air faut-il mélanger à 100 litres de ce gaz pour obtenir une combustion complète ?

102. — Le sulfure de carbone CS_2 s'obtient en faisant passer de la vapeur de soufre sur du carbone au rouge. Quelle masse de soufre faut-il utiliser pour obtenir 117 kg de sulfure de carbone ?

CHAPITRE XXI

GAZ CARBONIQUE $CO_2 = 44$

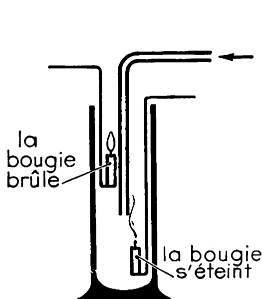
1. Gaz dense, facile à liquéfier et à solidifier.
2. Stable. Anhydride d'acide.
3. Préparations.

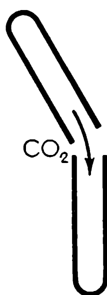


GAZ DENSE, FACILE A LIQUÉFIER ET A SOLIDIFIER

■ **199. Propriétés physiques.** — Le gaz carbonique est incolore, d'odeur piquante, d'une saveur aigrelette.

C'est un ***gaz dense*** : sa densité est en effet $d = \frac{44}{29} = 1{,}5$. Il reste longtemps au fond des récipients qui le contiennent : les expériences de la *figure 131* montrent qu'on peut le transvaser presque comme un liquide. Comme il n'entretient pas la plupart des combustions, on utilise souvent une nappe de gaz carbonique pour isoler de l'air un foyer d'incendie et contribuer à son extinction. Rappelons que dans les grottes de certaines régions volcaniques le gaz carbonique séjourne à la surface du sol (grotte du Chien).





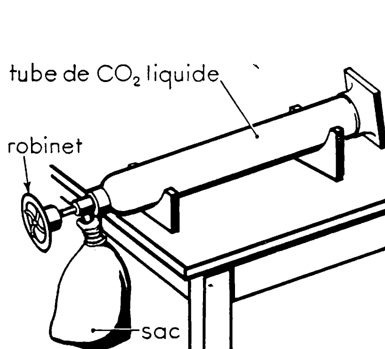
131. Le gaz carbonique est dense.

Le gaz carbonique est ***facile à liquéfier*** : il faut cependant, à la température ordinaire, le comprimer sous 50 atmosphères. Le liquide carbonique est transporté industriellement dans des tubes en acier.

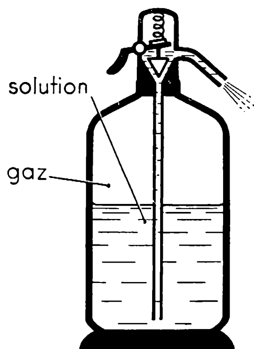
Prenons une telle bouteille, inclinons-la de façon que le liquide baigne le robinet à pointeau (*fig. 132*) et ouvrons ce robinet à pointeau dans un sac de toile. Nous recueillons une poudre blanche analogue à la neige, appelée *neige carbonique*. Abandonnée dans une soucoupe la neige carbonique ne fond pas, mais se vaporise directement (phéno-

mène de sublimation). On utilise actuellement sous le nom de *carboglace* du solide carbonique aggloméré pour le transport de denrées périssables en wagons frigorifiques.

Le gaz carbonique est ***soluble dans l'eau*** qui en dissout environ 1 litre par litre. La solubilité est proportionnelle à la pression du gaz

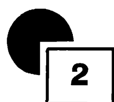


132. Préparation de la neige carbonique.



133. Siphon d'eau de Seltz.

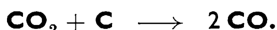
au-dessus de l'eau : sous 3 atmosphères, un litre d'eau en dissout 3 l. C'est ainsi que l'*eau de Seltz* est conservée dans des siphons où la pression peut atteindre 4 à 5 atmosphères (*fig. 133*).



STABLE — ANHYDRIDE D'ACIDE

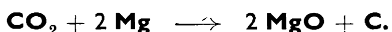
Ces deux termes définissent les deux propriétés chimiques principales du gaz carbonique.

■ **200. Stabilité.** — La combustion du carbone se fait avec grand dégagement de chaleur : le composé obtenu, gaz carbonique, est stable. *Seuls les réducteurs très énergiques peuvent détruire le gaz carbonique.* Nous avons déjà vu que le carbone, au-dessus de 1 000°, donnait de l'oxyde de carbone :



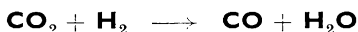
$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO.$$

Les métaux très réducteurs comme le *calcium* et le *magnésium* peuvent aussi le détruire : un ruban de magnésium, enflammé à l'air, continue de brûler dans un flacon de gaz carbonique.



$$CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow 2\,MgO + C.$$

L'hydrogène le réduit seulement et partiellement à l'état d'oxyde de carbone :



$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

vers 250°.

Cependant, en présence de nickel, agissant comme catalyseur, on obtient du méthane à 700 °C.

■ **201. Anhydride d'acide.** — La solution du gaz carbonique dans l'eau possède les caractères des acides. Tout se passe comme si on avait en solution un acide H_2CO_3, mais cet acide, comme le composé H_2SO_3, n'a pas été isolé.

1° ***Electrolyse :*** Versons de l'eau de Seltz dans un voltamètre que nous relions à un générateur électrique. Il passe un courant très faible, signe d'une ionisation faible. On a pu établir que la solution contenait des ions H^+ et HCO_3^-, provenant d'une ionisation incomplète :

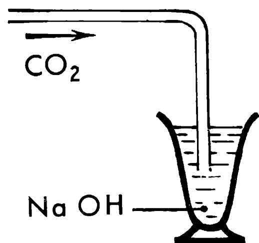


$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+.$$

Nous trouverons une autre ionisation dans l'action sur la soude.

2° ***Indicateurs colorés.*** Versons quelques gouttes d'hélianthine dans une solution du gaz carbonique dans l'eau : ***l'hélianthine reste jaune.*** Par contre le ***tournesol vire au rouge vineux*** et le ***rouge de méthyle devient rose.*** La phtaléine, indicateur de base, reste incolore. Nous interpréterons la faible conductibilité électrique d'une part et l'absence de virage de l'hélianthine d'autre part en disant que la solution de gaz carbonique dans l'eau, faiblement ionisée, est un ***acide faible.***

3° ***Action sur les bases.*** Prenons deux volumes égaux de la même solution de soude et faisons passer dans l'un d'eux un courant lent de gaz carbonique. Les bulles sont d'abord absorbées (*fig. 134*), puis se dégagent. Si nous évaporons la solution en faisant le vide au-dessus du récipient, nous voyons se déposer une poudre blanche dont la composition correspond à la formule $NaHCO_3$: c'est le ***carbonate monosodique.***



134.

Dissolvons le sel ainsi obtenu et ajoutons-lui l'autre moitié de la solution de soude; une nouvelle réaction se produit car, en évaporant comme précédemment la solution obtenue, nous pouvons isoler un composé cristallisé qui répond à la formule Na_2CO_3 (1). Ce deuxième sel est appelé le ***carbonate disodique.***

On remarquera l'analogie avec deux acides antérieurement étudiés,

1. Les cristaux contiennent de l'eau (10 H_2O) dont nous ne parlerons pas.

l'acide sulfureux et l'acide sulfurique; avec ces acides nous avions obtenu les sels de sodium suivants :

$NaHSO_3$ sulfite monosodique	Na_2SO_3 sulfite disodique.
$NaHSO_4$ sulfate monosodique	Na_2SO_4 sulfate disodique.

et nous obtenons maintenant :

$NaHCO_3$ carbonate monosodique	Na_2CO_3 carbonate disodique.

Il est logique de conclure que la solution de gaz carbonique dans l'eau se comporte comme un ***diacide.***

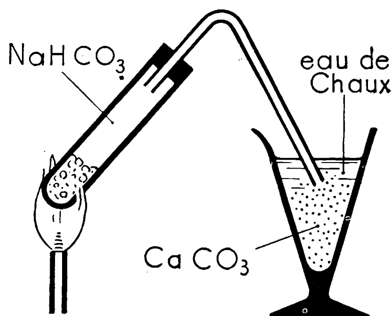
¶ **Remarque :** l'action des deux carbonates sur les indicateurs colorés est complexe. Nous réservons cette étude pour la classe de première.

■ **202. Carbonates.** — Le carbonate de calcium est très abondant : il constitue les variétés plus ou moins pures de ***calcaire.*** On trouve aussi à l'état naturel le ***carbonate ferreux*** $FeCO_3$ (sidérose), le ***carbonate de zinc*** $ZnCO_3$, minerai de zinc.

Les carbonates disodique et dipotassique sont très employés dans l'industrie (savons, lessives).

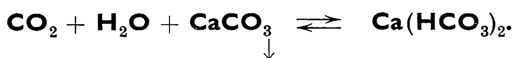
■ **203. Caractères analytiques et dosage.** — Le gaz carbonique éteint une allumette enflammée, trouble l'eau de chaux, est absorbé par la soude et la potasse. Cette dernière propriété permet un dosage facile. Il suffit de faire barboter le gaz dans un tube à potasse que l'on pèse avant et après l'opération.

Les carbonates sont détruits par les acides avec effervescence; le gaz carbonique qui se dégage trouble l'eau de chaux.



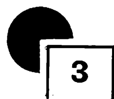
135.

Prenons maintenant une autre base, la ***chaux éteinte*** ou ***hydroxyde de calcium*** $Ca(OH)_2$. Un courant de gaz carbonique traversant de l'eau de chaux, donne un précipité de carbonate de calcium $CaCO_3$ (*fig. 135*), si nous continuons à faire passer du gaz carbonique, le précipité se dissout. Il s'est formé du carbonate de calcium contenant de l'hydrogène, de formule $Ca(HCO_3)_2$, autrefois appelé le bicarbonate de calcium.



$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \downarrow \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2.$$

Cette réaction interprète la solubilité du calcaire dans les eaux riches en gaz carbonique (régions volcaniques); si la solubilité de ce gaz diminue, le calcaire se dépose et forme les *stalactites* et les *stalagmites* observés dans les grottes calcaires.



PRÉPARATIONS

■ **204. Préparations industrielles.** — On utilise les procédés suivants :

1° Le *carbonate de calcium* $\mathbf{CaCO_3}$ chauffé vers 1 000° dans les fours à chaux se décompose en libérant du gaz carbonique :

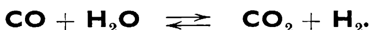


$$\mathbf{CaCO_3 \longrightarrow CO_2 \nearrow + CaO.}$$

Le gaz carbonique, impur, est ensuite purifié par liquéfaction fractionnée.

2° *Le gaz carbonique se produit dans les fermentations;* c'est ainsi qu'on l'obtient dans les brasseries, par fermentation alcoolique du glucose, sous l'influence d'un ferment, la levure de bière.

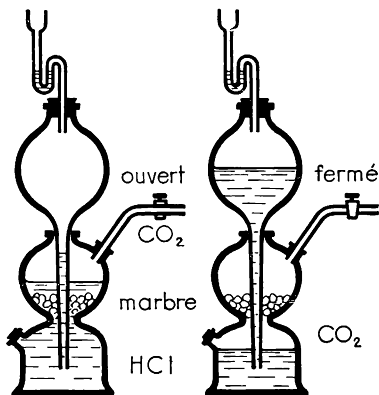
3° Dans la préparation de l'hydrogène à partir du gaz à l'eau, l'élimination de l'oxyde de carbone se fait par action de la vapeur d'eau sur cet oxyde de carbone :



$$\mathbf{CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2.}$$

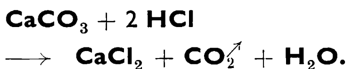
Le gaz carbonique ainsi produit est dissous sous pression et la simple décompression de la solution libère ce gaz.

Dans tous ces procédés, le gaz carbonique est desséché puis comprimé et liquéfié; ce liquide constitue le produit commercial.



136. Appareil de Kipp pour la préparation du gaz carbonique.

■ **205. Préparations de laboratoire.** — Si on ne dispose pas de bouteille de liquide carbonique, on prépare le gaz carbonique par décomposition du calcaire au moyen de l'acide chlorhydrique



$$\mathbf{CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 \nearrow + H_2O.}$$

On utilise du marbre blanc, plus compact que la craie; le gaz est lavé à l'eau qui retient le gaz chlorhydrique volatil (*fig. 136*). Il est préférable de ne pas utiliser l'acide sulfurique en raison de l'insolubilité du sulfate de calcium qui enrobe les morceaux de marbre et rend l'attaque plus difficile.

◀ *RÉSUMÉ* ▶

Le ***gaz carbonique*** *est dense, facile à liquéfier. A l'état solide, c'est la neige carbonique ou carboglace. Le gaz carbonique est soluble dans l'eau : sa solution sous pression de 3 à 5 kg/cm_2 forme l'eau de Seltz.*

Le gaz carbonique est très stable; il peut cependant être réduit par le carbone, le calcium, le magnésium.

C'est un anhydride d'acide correspondant à l'acide H_2CO_3 *non isolé. Il donne deux sels avec la soude : le carbonate monosodique* $NaHCO_3$ *et le carbonate disodique* Na_2CO_3. *Le carbonate de calcium* $CaCO_3$, *insoluble, sert à le caractériser.*

On obtient industriellement le gaz carbonique par calcination du calcaire dans les fours à chaux ou comme produit de fermentation dans les brasseries.

Au laboratoire on prépare le gaz carbonique en décomposant le marbre par une solution chlorhydrique.

★ EXERCICES ★

103. — On veut préparer 10 litres de gaz carbonique : quelle masse de calcaire pur faut-il utiliser ? Calculer le nombre de moles d'acide chlorhydrique nécessaires à la décomposition.

104. — Une eau de chaux contient 1,48 g de chaux éteinte par litre. On en prend 100 cm^3; quel est le volume de gaz carbonique nécessaire pour obtenir uniquement du carbonate de calcium $CaCO_3$?

105. — Quelle masse de magnésie obtient-on en faisant brûler un excès de magnésium dans 2,24 l de gaz carbonique?

CHAPITRE XXII

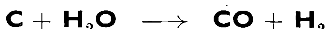
OXYDANTS ET RÉDUCTEURS

■ **206. Les notions premières.** — La fixation d'oxygène sur un corps simple ou composé est une ***oxydation.*** Nous en avons rencontré de nombreux exemples dans l'étude des propriétés de l'oxygène.

Lorsque le *soufre*, le *phosphore*, le *carbone* brûlent dans l'oxygène en donnant respectivement du *gaz sulfureux* $\mathbf{SO_2}$, de l'*anhydride phosphorique* $\mathbf{P_4O_{10}}$, du *gaz carbonique* $\mathbf{CO_2}$, nous disons que les ***éléments*** soufre, phosphore, carbone sont oxydés.

De même la transformation du *gaz sulfureux* $\mathbf{SO_2}$ en *anhydride sulfurique* $\mathbf{SO_3}$ est une oxydation; on dit souvent oxydation du gaz sulfureux. Il est préférable de dire ***oxydation du soufre,*** car l'élément soufre relié à deux oxygènes dans le gaz sulfureux $S\langle{}^{O}_{O}$ est relié à trois oxygènes dans l'anhydride sulfurique $O - S\langle{}^{O}_{O}$.

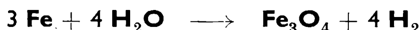
Le phénomène de ***réduction*** s'oppose au phénomène d'oxydation. La réduction est primitivement l'enlèvement d'oxygène à un corps composé qui en contient. Nous en avons signalé de nombreux exemples. Rappelons la *réduction de la vapeur d'eau par le carbone au rouge*



$$\mathbf{C + H_2O \longrightarrow CO + H_2}$$

En fait, il est plus correct de dire que c'est à l'hydrogène que l'on a enlevé l'oxygène : c'est l'hydrogène qui a été réduit et ***simultanément*** le carbone a été oxydé.

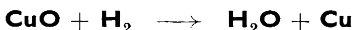
■ **207. Simultanéité des deux phénomènes d'oxydation et de réduction.** — L'exemple de la réduction de l'hydrogène de l'eau par le carbone n'est pas isolé. Rappelons quelques réactions d'oxydation et réduction simultanées. Le fer libère l'hydrogène de la vapeur d'eau, vers 500 °C :



$$\mathbf{3\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2}$$

Nous dirons : *le fer a été oxydé* et l'*hydrogène*, à qui on a pris l'oxygène, *a été réduit.*

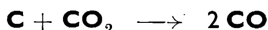
L'hydrogène réagit sur l'oxyde de cuivre $\mathbf{CuO}$ vers 200 °C :



$$\mathbf{CuO + H_2 \longrightarrow H_2O + Cu}$$

Le cuivre a été réduit et l'hydrogène oxydé.

Examinons maintenant l'action du carbone au rouge sur le gaz carbonique :

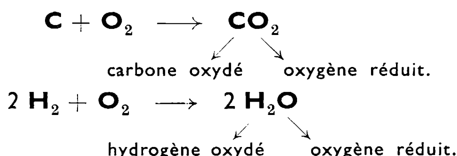


$$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$$

Dans l'oxyde de carbone, l'élément carbone est ***moins oxydé*** que dans le gaz carbonique. Le carbone se réduit lui-même : un atome est oxydé, l'autre est réduit. Ceci nous montre, comme dans le cas du soufre, qu'un même élément peut avoir plusieurs degrés d'oxydation. Nous reprendrons ces notions dans le cours de Première en les développant.

Poursuivons notre raisonnement : cette simultanéité des phénomènes d'oxydation et de réduction nous conduit à considérer que, lorsque l'oxygène se fixe sur un corps simple, dans une combustion par exemple, le corps simple étant *oxydé*, l'oxygène doit être *réduit*.

Par exemple :



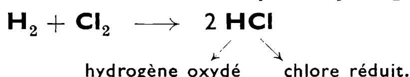
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

■ 208. Généralisation des notions d'oxydation et de réduction.

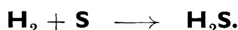
— Dans l'action de l'hydrogène sur les éléments non métalliques (métalloïdes), on est conduit à penser que cet hydrogène est toujours oxydé même s'il n'y a pas d'oxygène mis en œuvre.

Dans sa combinaison avec le chlore, ***l'hydrogène est oxydé par le chlore,*** tandis que le ***chlore est réduit par l'hydrogène :***



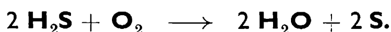
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$

Lorsque l'hydrogène se combine au soufre pour donner le sulfure d'hydrogène (ou hydrogène sulfuré) le *soufre est réduit* :



$$H_2 + S \longrightarrow H_2S.$$

Le soufre dans H_2S joue le même rôle que l'oxygène dans H_2O. Mais on peut faire brûler le sulfure d'hydrogène, et s'il n'y a pas assez d'air pour une combustion totale, on obtient de l'eau et du soufre :

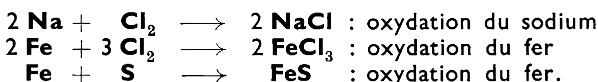


$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,S.$$

L'oxygène, *plus oxydant que le soufre*, a pris sa place; dans cette réaction l'élément hydrogène demeure toujours oxydé; l'élément soufre a été oxydé.

De même, lorsqu'un métalloïde quelconque se combine à un métal, le métalloïde oxyde le métal alors que le métalloïde est réduit par ce métal.

Donnons des exemples :



$$2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$$: oxydation du sodium

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3$$: oxydation du fer

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$: oxydation du fer.

■ **209. Oxydants et réducteurs.** — L'étude des propriétés chimiques des éléments permet de les classer, suivant leurs réactions les plus importantes, en deux catégories : les oxydants et les réducteurs.

Les ***métaux***, qui se combinent facilement à l'oxygène et au chlore sont des éléments ***réducteurs.*** Il en est de même de certains éléments non métalliques : le *carbone*, le *soufre*.

Quelques métalloïdes, comme le *chlore*, l'*oxygène* sont essentiellement des ***oxydants.*** Cette classification n'est pas absolue, car tel élément comme le soufre qui est réducteur vis-à-vis de l'oxygène ou du chlore est oxydant vis-à-vis de l'hydrogène et des métaux. Il est commode, pour ces éléments non métalliques, de connaître une classification simple par ordre de pouvoir oxydant croissant :



C	**N**	**O**	**F**
	P	**S**	**Cl**

Dans ce tableau, le pouvoir oxydant diminue de droite à gauche et de haut en bas. C'est le fluor **F** (élément analogue au chlore) qui est le plus oxydant. Le chlore et l'oxygène viennent ensuite et ont à peu près le même pouvoir oxydant. Le carbone, le phosphore, le soufre sont beaucoup plus des réducteurs que des oxydants. Quant à l'azote, son inertie chimique à la température ordinaire ne permet pas de lui donner un caractère nettement oxydant ou nettement réducteur.

¶ **Remarque :** On retrouve dans le tableau précédent une toute petite partie de la classification des éléments déjà signalée à propos de la valence.

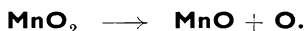
En dehors des éléments, de nombreux ***composés*** sont qualifiés d'***oxydants*** ou de ***réducteurs.***

Ainsi nous avons dit que l'***acide nitrique était un oxydant :*** dans son action sur le carbone ou sur le soufre, il oxyde ces éléments en donnant du gaz carbonique, du gaz sulfureux. Il en est de même de l'acide sulfurique concentré et chaud :



$$2\,H_2SO_4 + C \longrightarrow CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Le carbone a bien été oxydé et le soufre de l'acide sulfurique a été réduit puisqu'il est passé de l'état d'oxydation SO_3, à l'état SO_2. Nous citerons encore comme oxydants : le *bioxyde de manganèse* MnO_2 qui, schématiquement, agira ainsi :



$$MnO_2 \longrightarrow MnO + O.$$

Le *permanganate de potassium* $KMnO_4$ est un oxydant constamment utilisé dans les laboratoires.

Les principaux composés réducteurs sont : le *sulfure d'hydrogène* H_2S (formé de deux éléments réducteurs); le *gaz sulfureux* SO_2, dans lequel le soufre a tendance à s'oxyder au maximum pour donner soit l'anhydride sulfurique, soit l'acide sulfurique; l'*oxyde de carbone* CO qui s'oxyde facilement en gaz carbonique CO_2.

◀ RÉSUMÉ ▶

On appelle **oxydation** la fixation d'oxygène sur un corps, **réduction** l'enlèvement d'oxygène.

Les deux phénomènes sont **simultanés** : lorsqu'une substance est oxydée, une autre est réduite.

On peut généraliser les notions d'oxydation et de réduction en considérant l'action des éléments non métalliques sur les métaux. Un métalloïde, en se combinant à un métal, oxyde ce métal; on peut dire aussi que le métal réduit le métalloïde.

Les métaux sont des éléments réducteurs; les éléments non métalliques ont tantôt un caractère oxydant prépondérant : oxygène, chlore; tantôt un caractère réducteur : carbone, phosphore, soufre.

Certains composés sont oxydants : l'acide nitrique, l'acide sulfurique concentré et chaud, le bioxyde de manganèse, le permanganate de potassium. D'autres sont réducteurs : le sulfure d'hydrogène, le gaz sulfureux, l'oxyde de carbone.

LES NOTIONS FONDAMENTALES DE LA CHIMIE

Nous rassemblerons dans cet appendice les notions essentielles rencontrées au cours de cette première année de Chimie, notions qui seront indispensables pour bien comprendre les cours de Chimie des années suivantes.

■ **210. Le corps pur.** — La première tâche qui s'impose à un chimiste est d'extraire, à partir de substances naturelles ou synthétiques, des *espèces chimiques définies* ou ***corps purs.*** Un corps pur est une substance qui, sous pression constante, fond à température fixe, bout à température fixe. On isole les corps purs par des procédés physiques : filtration, décantation, dissolution, distillation (voir la première leçon sur l'eau pure).

■ **211. Atomes et molécules.** — Nous avons été conduits à admettre que toutes les substances étaient formées de particules très petites, insécables, les ***atomes.*** Dans un corps simple, c'est-à-dire une espèce chimique qui ne peut être détruite en donnant plusieurs corps purs différents, nous trouvons des associations d'atomes identiques entre eux : ce sont des ***molécules*** simples si le nombre d'atomes est limité, ou des molécules géantes si ces atomes sont associés en nombre infiniment grand; en fait, dans ce dernier cas, il n'y a pas de molécules proprement dites.

Dans les composés, les atomes associés sont de natures différentes : nous pouvons avoir des édifices simples tels que $\mathbf{H_2O}$, $\mathbf{HCl}$, $\mathbf{CO_2}$, ou des associations indéfinies comme dans le cristal de chlorure de sodium.

■ **212. La réaction chimique.** — C'est l'opération au cours de laquelle il y a transformation d'espèces chimiques pour donner naissance à d'autres espèces. Elle est caractérisée par deux phénomènes essentiels :

1° il y a conservation des atomes, donc de la masse;

2° il y a souvent ou dégagement de chaleur ou absorption de chaleur (neutralisation d'un acide par une base, combustion du carbone, du soufre, ...).

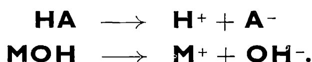
On traduit cette réaction chimique par une équation chimique : dans le premier membre on fait figurer les formules des corps réagissant; dans le deuxième membre, les formules des composés obtenus. Mais il ne faut pas oublier que l'équation chimique ne suffit pas à caractériser une réaction, car il faut pouvoir en préciser les conditions expérimentales : ***la chimie n'est pas un jeu de formules, c'est une science de laboratoire;***

■ **213. Les fonctions chimiques.** L'étude de la Chimie est très simplifiée par la notion de fonction chimique : toutes les substances qui possèdent en commun un certain groupe de propriétés sont dites avoir une même fonction. On caractérise cette fonction par l'énoncé de ces propriétés chimiques communes. Nous allons rappeler les caractères essentiels de la fonction acide et de la fonction base.

■ **214. Les fonctions acide et base : notion d'ions.** — Le terme de courant électrique est communément employé : nous admettrons qu'il signifie un mouvement de corpuscules électrisés. Il en résulte que, si le courant électrique traverse un liquide pur ou une solution, il doit y avoir dans ce liquide des corpuscules chargés d'électricité; on les appelle des ***ions.*** Il y a deux sortes d'ions : ceux chargés d'électricité négative, les ***anions;*** ceux chargés d'électricité positive, les ***cations.***

Or, l'une des propriétés communes aux corps que nous appelons acides et bases est, lorsqu'ils sont en solution dans l'eau, de conduire le courant; ils subissent en même temps une décomposition chimique au voisinage des électrodes : on les appelle des ***électrolytes.*** Nous devons donc admettre que ces solutions aqueuses d'acides ou de bases contiennent des ions : on dit qu'elles sont ***ionisées.***

Les deux fonctions envisagées diffèrent par la ***nature*** des anions et des cations. *Un acide donne toujours des cations* H^+ et une base des *anions* OH^-. Schématiquement, un acide peut être représenté par la formule **HA,** la base par **MOH,** et leur ionisation s'écrit :

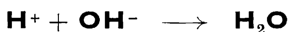


$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$
$$MOH \longrightarrow M^+ + OH^-.$$

Dès lors, les propriétés de la fonction acide sont celles des ions H^+; celles de la fonction base les propriétés des ions OH^-.

En particulier, certaines substances appelées indicateurs colorés (hélianthine, tournesol, phtaléine du phénol) prennent une coloration variable avec la teneur de la solution en ions H^+ ou en ions OH^-; on dispose alors d'un moyen simple pour distinguer un milieu acide d'un milieu basique.

La réaction d'un acide sur une base donne un sel et de l'eau; en fait ce sont essentiellement les ions H^+ et OH^- de l'acide et de la base qui se combinent pour former de l'eau.



$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

car les ions A^- et M^+ restent inchangés et demeurent distincts dans la solution (en général); ce n'est qu'au moment de la cristallisation qu'ils forment un édifice cristallin.

■ **215. Les phénomènes d'oxydation et de réduction.** — C'est une deuxième catégorie importante de réactions chimiques, en chimie minérale. Nous venons de les résumer dans le chapitre précédent et nous n'insisterons pas de nouveau.

En résumé les notions de corps pur, d'atome, de molécules, d'ions, les propriétés des acides et des bases, les phénomènes d'oxydation et de réduction constituent les fondements essentiels de toute connaissance de la chimie élémentaire.

PROBLÈMES

106. — Pour rechercher la quantité de bioxyde de manganèse pur contenu dans un bioxyde de manganèse naturel, on traite un gramme du produit naturel par de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Le gaz A qui se dégage est recueilli dans une solution concentrée d'ammoniac. On recueille un nouveau gaz B qui occupe un volume de 56 cm³ à 0° et 76 cm. On demande :

a) La nature des gaz A et B;

b) Le pourcentage de bioxyde pur contenu dans le bioxyde naturel.

(*Arts et Métiers.*)

107. — On a attaqué, par l'acide chlorhydrique, 200 g de carbonate de calcium. Ecrire l'équation de la réaction produite. En déduire la masse d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer complètement les 200 g de carbonate. Calculer le volume de gaz carbonique dégagé, à 0° et sous la pression de 760 mm de mercure.

(*B. E., Montpellier.*)

108. — On veut préparer du gaz sulfureux par grillage de 12 g de pyrite de fer pur.

1° Quel volume d'air minimum faut-il envoyer sur ce corps pour que la combustion soit complète, et quelle est alors la composition volumétrique centésimale du gaz obtenu? On peut admettre que l'air pur et sec employé est pris dans les conditions normales et qu'il renferme le 1/5 de son volume d'oxygène.

2° Le gaz obtenu barbote dans un litre d'eau qui arrête tout ce qui est soluble. On envoie dans cette solution le gaz provenant de la décomposition intégrale de 17,4 g de bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique concentré. Quelle est la composition centésimale du litre de liqueur obtenu et quels sont les réactifs qui permettent de vérifier cette composition.

3° A 25 cm³ de cette liqueur on ajoute quelques gouttes de tournesol et on y verse au moyen d'une burette graduée une solution normale de potasse jusqu'à ce que le virage se produise. Quel volume a-t-il fallu verser?

Volume moléculaire : 22,4 l.

Fe = 56; Mn = 55; S = 32; O = 16; Cl = 35,5. (*Arts et Métiers.*)

109. — Sur 75 g de carbonate de calcium, supposé pur, on verse de l'acide chlorhydrique en excès. Ecrire la réaction et nommer les produits obtenus. Quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales, pourra-t-on recueillir? Sachant que la solution acide employée renferme 36 % de sa masse de gaz chlorhydrique, quelle masse minimum de cette solution faut-il pour décomposer tout le carbonate?

(*Bourse d'E. P., S. Nancy*).

110. — Quelle est la masse de carbone contenu dans le gaz carbonique rejeté au-dehors, du fait de la respiration, en vingt-quatre heures, sachant que l'on fait, en moyenne, 20 inspirations d'un demi-litre en une minute, et que l'air expiré contient 4 % de gaz carbonique, en volumes? Quelle est la masse et quel est le volume de l'oxygène qu'a nécessité cette production de gaz carbonique? On indiquera l'origine du carbone et celle de l'oxygène du gaz carbonique. (*B. E., Paris.*)

111. — On se propose de désinfecter une salle de 6 m sur 5 m et 3 m en y brûlant du soufre. Déterminer le poids minimum de soufre à employer, si l'on se propose de faire entrer en combinaison tout l'oxygène de l'air de la salle. L'air de la salle est supposé dans les conditions normales. (*B. E., Paris.*)

112. — En pesant une chaufferette à la braise de boulanger au commencement et à la fin de l'usage qui en est fait dans une pièce, on trouve une diminution de masse de 210 g. On demande la composition de l'air de la pièce à la fin de la combustion de ce charbon, sachant que cette pièce mesure 3 m de long, 3 m de large et 2,80 m de haut? (*B. E., Paris*).

113. — On chauffe, dans un ballon, 10 g d'un alliage d'argent et de cuivre, avec un excès d'acide sulfurique concentré. Le gaz qui se dégage est desséché et recueilli dans une dissolution de soude en excès. Lorsque l'expérience est terminée, on constate que le vase qui contient la soude a subi une augmentation de masse de 4,3 g. Calculer la composition de l'alliage. (*Arts et Métiers.*)

114. — On attaque 1 g d'un échantillon de calcaire par un excès d'acide chlorhydrique. Que se passe-t-il? Le gaz qui se dégage est recueilli sur la cuve à mercure

et son volume, mesuré à la température de 15° et sous la pression de 754 mm de mercure, est de 189,5 $\overline{cm}^3$, Quelle masse de ce calcaire faudra-t-il traiter au four à chaux pour obtenir une tonne de chaux vive, sachant que la production de ce four n'est que les $\frac{92}{100}$ du rendement théorique. (*Arts et Métiers.*)

115. — Une liqueur A est constituée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique étendus. Pour doser ce mélange on emploie la méthode suivante :

1° A 10 $\overline{cm}^3$ de A additionnés d'un peu d'hélianthine on ajoute goutte à goutte une solution normale de soude (40 g de soude par litre); le changement de coloration se fait quand on a ajouté 30 $\overline{cm}^3$ de la solution de soude.

2° Au mélange de 10 $\overline{cm}^3$ de A et de 30 $\overline{cm}^3$ de solution de soude on ajoute une solution de nitrate d'argent obtenue en dissolvant 10 g d'argent pur dans l'acide nitrique et étendant à 1 litre avec de l'eau, après neutralisation de la solution.

Il se forme un précipité qui cesse de se former quand on a ajouté 216 $\overline{cm}^3$ de la solution de nitrate d'argent. Déduire la composition d'un litre du mélange d'acides.

Ag = 108; Na = 23; O = 16; H = 1. (*Bacc. Math. Caen*).

116. — On calcine 6,125 g de chlorate de potassium pur. Quelle est la masse du résidu solide obtenu? Quel est le volume à 0° et 76 cm du gaz qui s'est dégagé? Le volume de la molécule-gramme dans les mêmes conditions de température et de pression est 22,4 l.

On dissout ensuite 10,8 g d'argent dans un excès d'acide azotique et on étend la solution à 1 l. D'autre part on dissout également le résidu solide précédemment obtenu dans 1 l d'eau. Ecrire ce qui se passe quand on verse goutte à goutte la première solution dans la seconde. Quel volume de cette première solution faut-il verser pour que la réaction demandée s'arrête? On filtre après précipitation et on pèse le précipité séché. Quelle est sa masse? Avec quels liquides pourrait-on redis soudre ce précipité?

Cl = 35,5; O = 16; K = 39; N = 14; Ag = 108.
(*Arts et Métiers.*)

117. — On traite à chaud, dans une coupelle en porcelaine, un gramme d'un alliage d'argent et de cuivre par de l'acide sulfurique concentré en excès. 1° On envoie tout le gaz produit dans un excès d'eau de chlore, on obtient une solution A. Ecrire les réactions. 2° On traite la solution A par un excès de solution de chlorure de baryum; on obtient un précipité qui, lavé et séché, pèse 2,33 g. Ecrire les réactions. 3° On demande la composition en masse de l'alliage. (*Arts et Métiers.*)

118. — Un vase contient 25 g d'acide chlorhydrique dissous dans l'eau; on y ajoute la quantité de solution de soude nécessaire pour transformer l'acide en chlorure. Quelle masse de soude contient la solution? On fait évaporer à sec le liquide produit; Quelle est la masse du résidu solide obtenu? (*B. E., Bordeaux.*)

119. — L'azote peut être fourni au sol sous diverses formes, parmi lesquelles le cyanamide CN_2Ca, le sulfate d'ammonium et le nitrate de calcium. Le cyanamide commercial à 15 % d'azote vaut 730 f les 100 kg.

1° Quel doit être le prix du sulfate d'ammonium commercial à 90 % de pureté?

2° Quelle masse de nitrate de calcium pur pourrait-on obtenir en transformant l'ammoniac provenant de 100 kg de cyanamide commercial en acide nitrique, puis celui-ci en nitrate de calcium? (*Arts et Métiers.*)

120. — On fait brûler du carbone dans un flacon contenant 10 l d'oxygène à la pression normale.

1° On mesure le volume du gaz carbonique formé, à la pression de 760 mm. Quel est ce volume? Quel serait-il à la pression de 740 mm de mercure (la température étant demeurée constante)?

2° Quelle est la masse de ce gaz?

3° On verse de l'eau de chaux dans le flacon. Quelle est la masse du carbonate de calcium ainsi formé? (*B. E., Lyon.*)

121. — Dans un flacon contenant un litre de chlore, on verse une solution d'acide sulfhydrique en excès; il apparaît un précipité jaunâtre. Ecrivez la formule de la réaction qui s'est produite et dites quelle est la nature et la masse de ce précipité. (*B. E. Montpellier.*)

TABLE

Un tableau des masses atomiques figure en tête du volume, au verso de la page de titre.

Imprimé en France par Brodard-Taupin, Imprimeur-Relieur. Coulommiers-Paris.
55950-I-9-2626. Dépôt légal n° 2207. 3e trimestre 1960.

Imprimé en France
Brodard et Taupin
Coulommiers - Paris
X-60.